

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

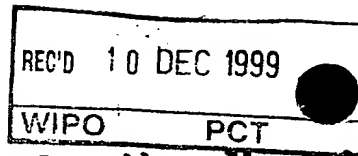
- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/830223



PCT/JP99/05866

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

△△△

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 5月17日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第135258号

出願人  
Applicant(s):

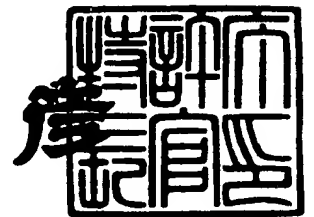
東洋紡績株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-308175

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99087TB

【提出日】 平成11年 5月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 04/00

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

    【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

    【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

    【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003160

    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100092266

    【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴木 崇生

    【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

    【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法

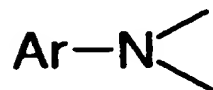
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛、マンガン、コバルトから選択される 1 種以上の金属またはその化合物と、下記一般式（1）及び／または（2）の構造を含む化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物とからなるポリエステル重合触媒。

【化 1】



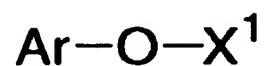
【化 2】



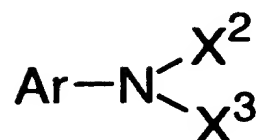
（式（1）、（2）中、Ar はアリール基を表す。）

【請求項 2】 一般式（1）及び／または（2）の構造を含む化合物がそれぞれ下記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物である請求項 1 記載のポリエステル重合触媒。

【化 3】



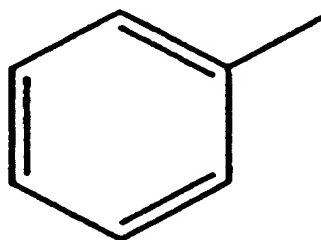
【化 4】



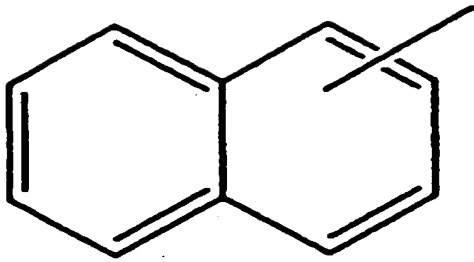
(式 (3)、(4) 中、Ar はアリール基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

【請求項 3】前記一般式 (3) および (4) の Ar が下記一般式 (5) から (12) からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

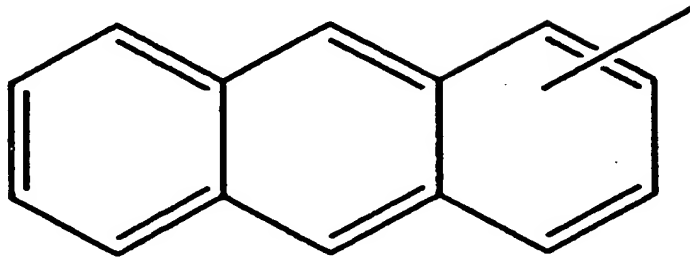
【化 5】



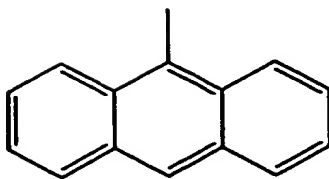
【化 6】



【化 7】

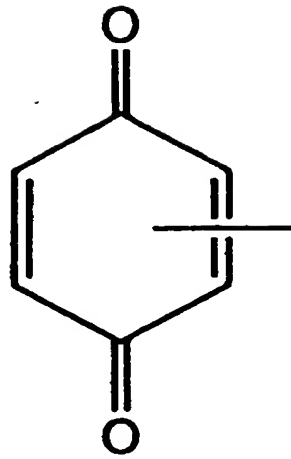


【化 8】

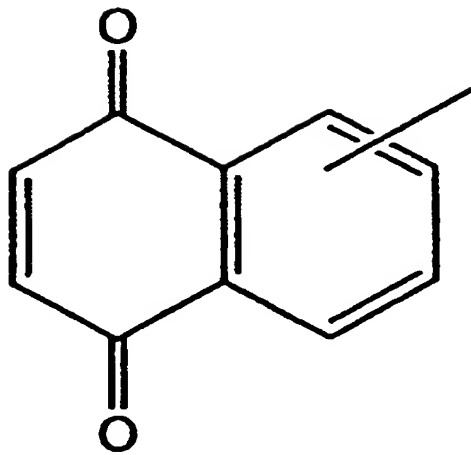




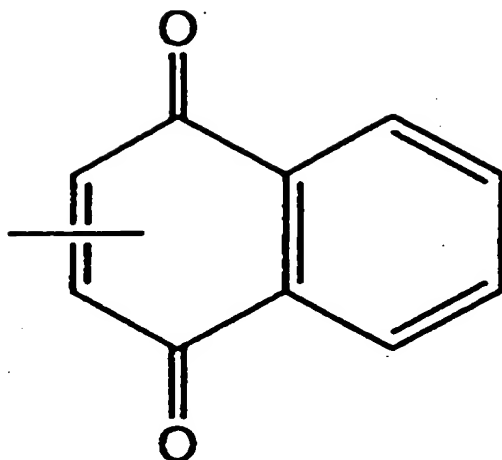
【化 9】



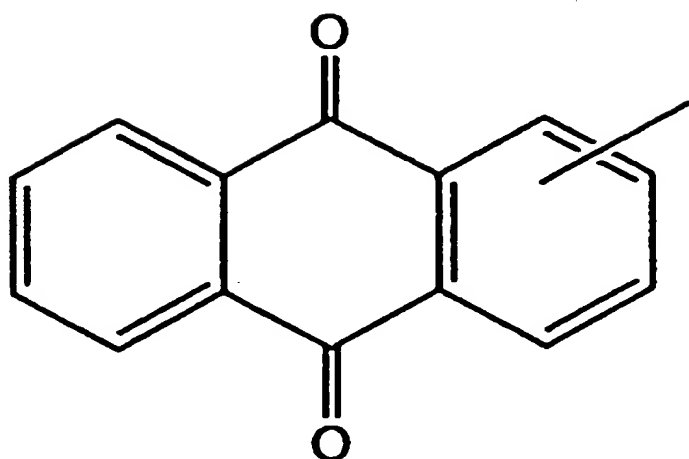
【化 1 0】



【化 1 1】

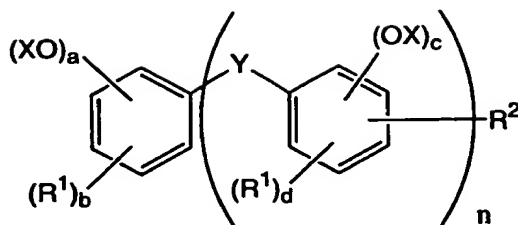


【化 1 2】

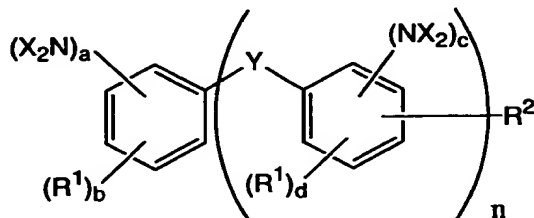


【請求項 4】 前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (13)、(14) で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

## 【化 13】



## 【化 14】

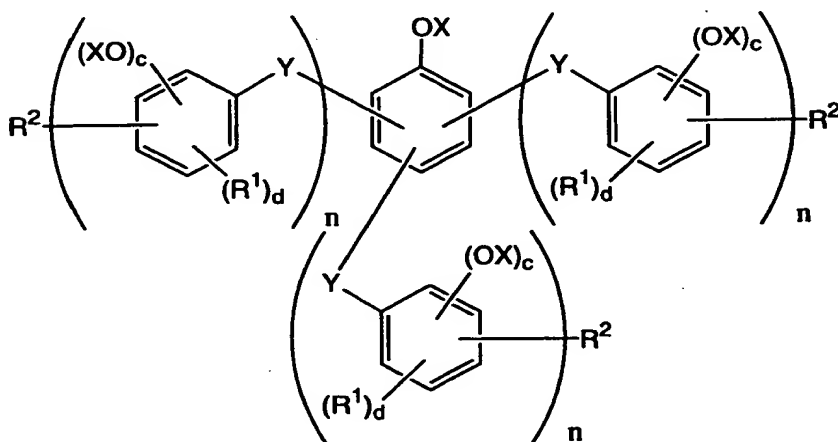


(式 (13)、(14) 中、各  $R^1$  は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各  $R^2$  は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各 Y は同じかまたは異なり、直接結合、

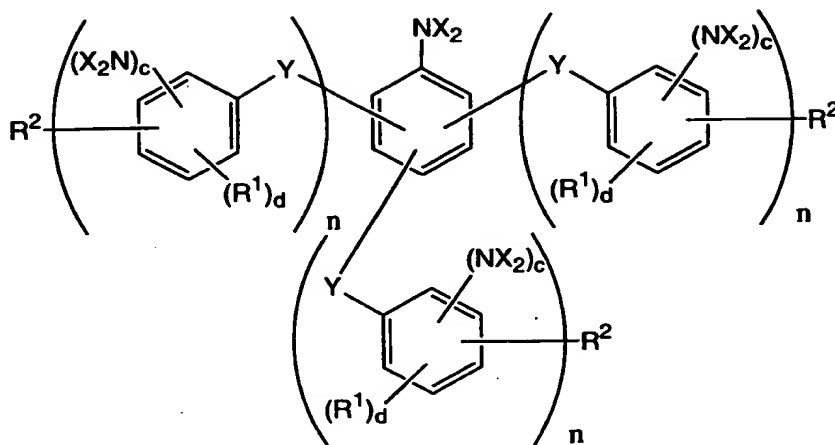
C1 から C10 のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ を表し、 $n$ は1から100の整数を表し、 $a$ および $c$ は1から3の整数を表し、 $b$ および $d$ は0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各 $d$ は同じでも異なってもよい。)

【請求項5】前記一般式(3)及び/または(4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

【化15】



【化 1 6】

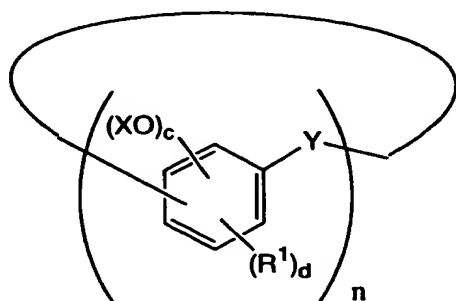


(式(15)～(16)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、－(アルキレン)－O－、－(アルキレン)－S－、－O－、－S－、－SO<sub>2</sub>－、－CO－、－COO－を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1か

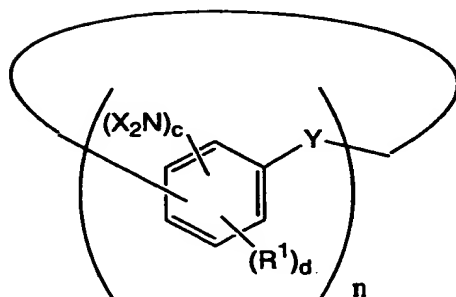
ら 3 の整数を表し、各  $d$  は同じかまたは異なり、0 または 1 から 3 の整数を表す。  
ただし、 $1 \leq c + d \leq 4$  である。)

【請求項 6】前記一般式 (3) 及び / または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (17) および (18) で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 17】



【化 18】

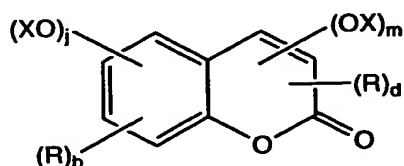


(式 (17)、(18) 中、各  $R^1$  は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロ

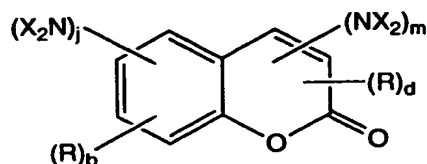
ゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c + d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。）

【請求項7】前記一般式(3)及び／または(4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

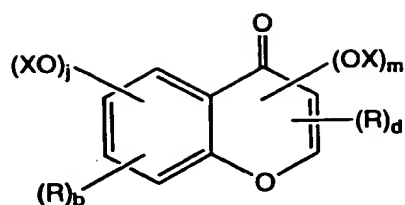
【化19】



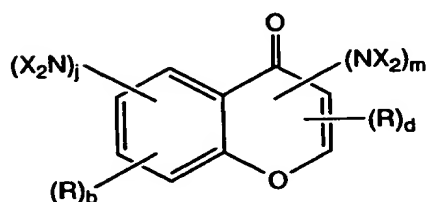
【化20】



【化 2 1】



【化 2 2】

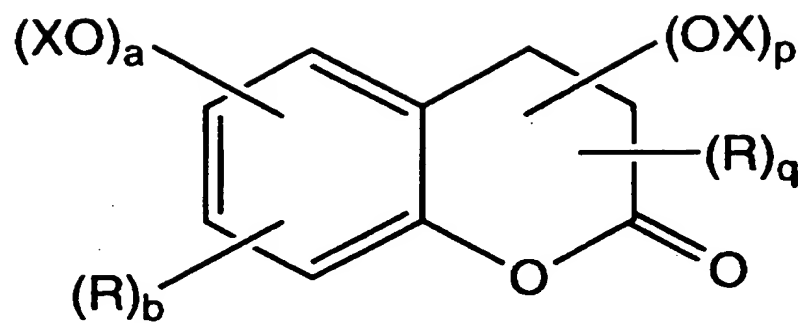


(式 (19) ~ (22) 中、各 R は同じかまたは異なり、C 1 から C 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j および b は 0 または 1 から 3 の整数を表し、m および d は 0 または 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq m + d \leq 2$ 、 $1 \leq j + m \leq 5$  である。)

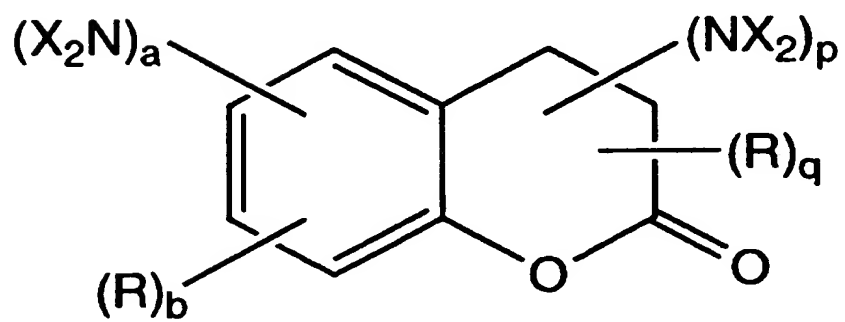
【請求項 8】前記一般式 (3) 及び / または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (23) および (24) で表されるジヒドロクマリン誘導体、下記一般式 (25) および (26) で表されるクロマノン誘導体、または下記一般式 (27) および (28) で表されるイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。



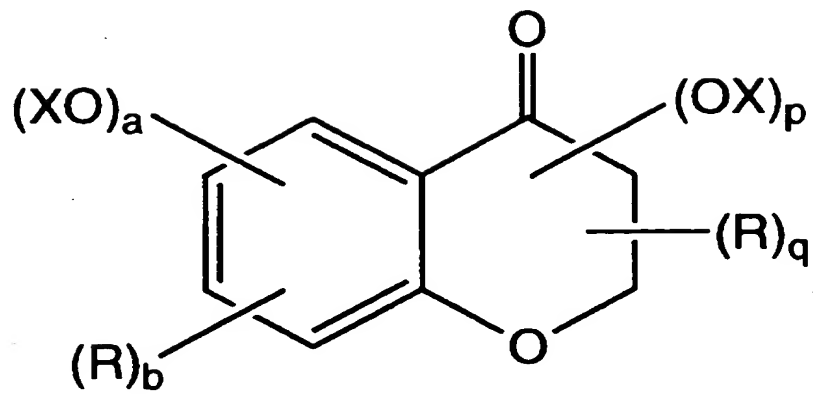
【化 2 3】



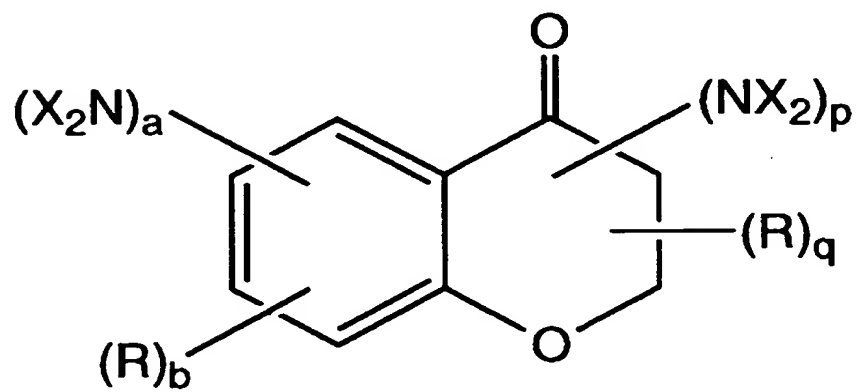
【化 2 4】



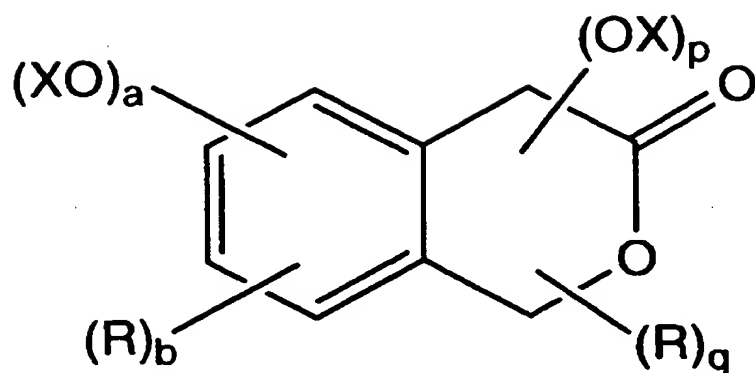
【化 25】



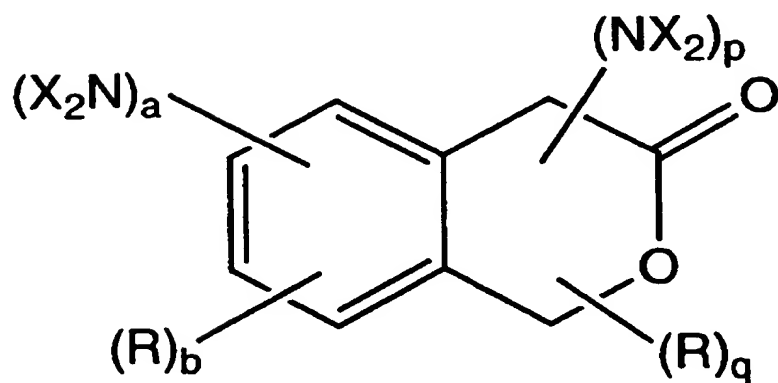
【化 26】



【化 27】



【化 28】

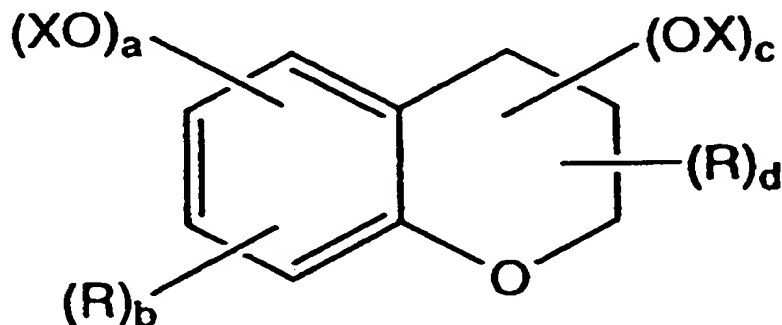


(式 (23) ~ (28) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含

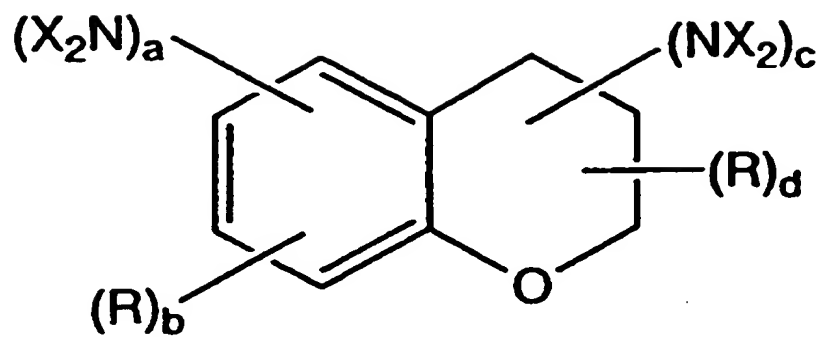
む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ である。）

【請求項9】前記一般式(3)及び／または(4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

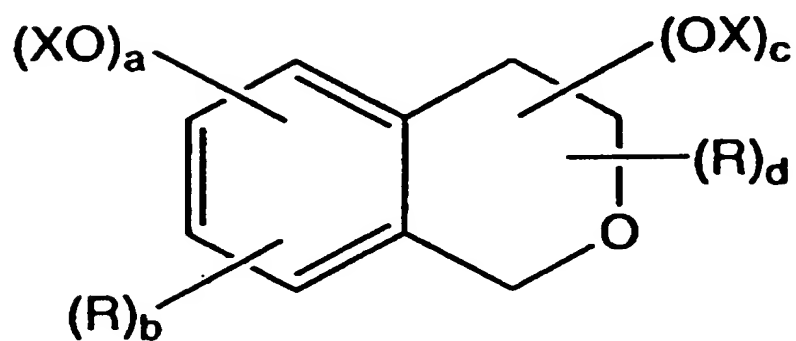
【化29】



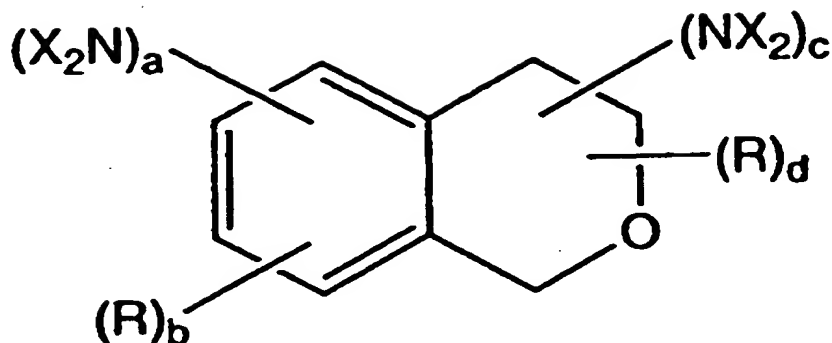
【化 3 0】



【化 3 1】



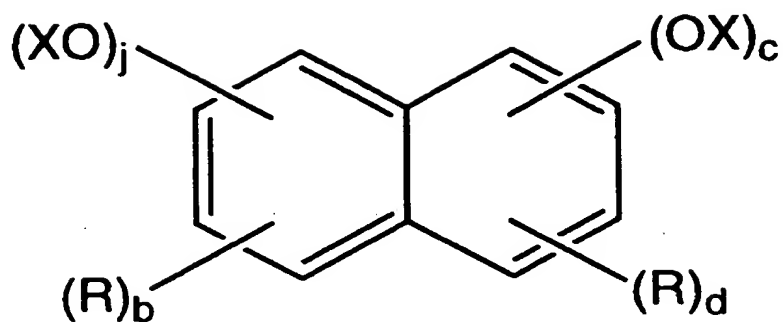
【化 3 2】



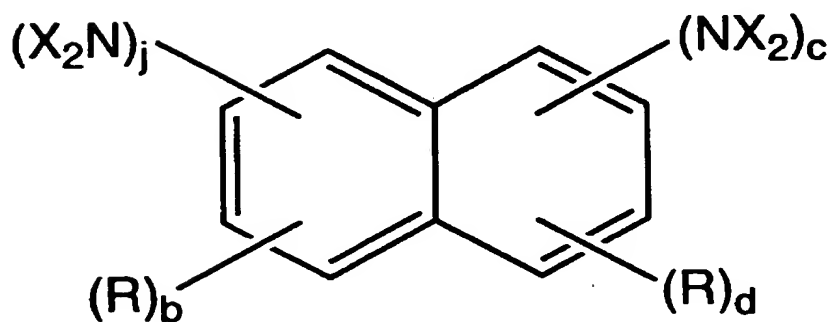
(式 (29) ~ (32) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a は 1 から 3 の整数を表し、b は 0 または 1 から 3 の整数を表し、c および d は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$  である。)

【請求項 10】前記一般式 (3) 及び / または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (33) および (34) で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式 (35) および (36) で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 33】



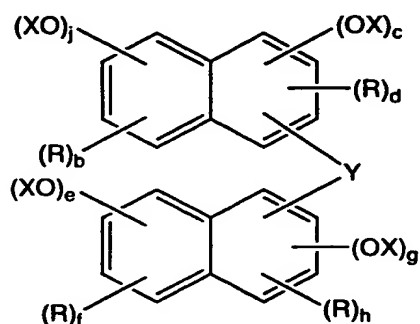
【化 34】



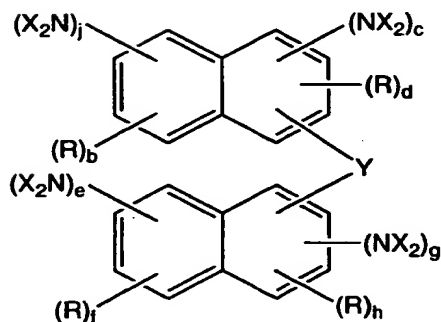
(式 (33)、(34) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基

またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。)

【化 3 5】



【化 3 6】



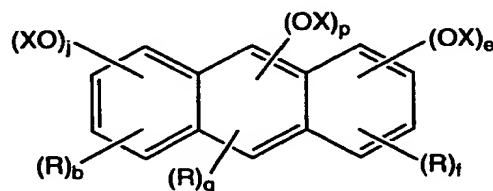
(式 (3 5)、(3 6) 中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基



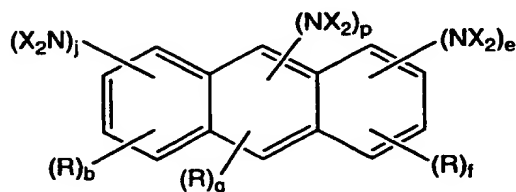
またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。)

【請求項11】前記一般式(3)及び/または(4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

【化37】



【化38】

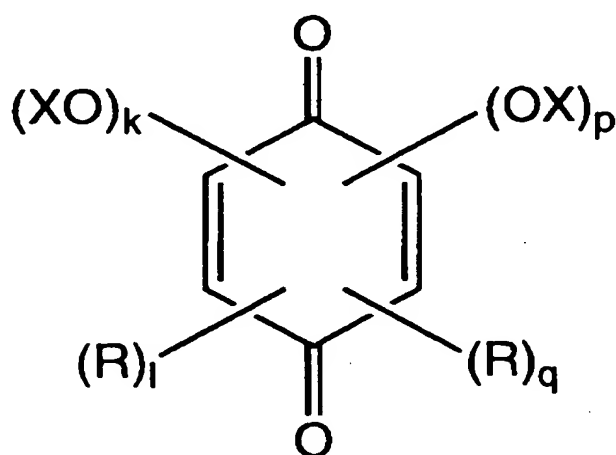


(式(37)、(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の

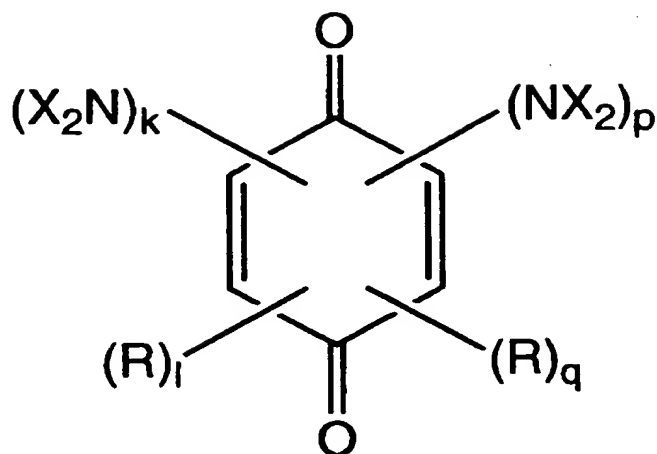
炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、（アシル）-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $0 \leq e + f \leq 4$ 、 $1 \leq j + p + e \leq 8$ である。）

【請求項12】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記一般式（39）および（40）で表されるようなベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

【化39】



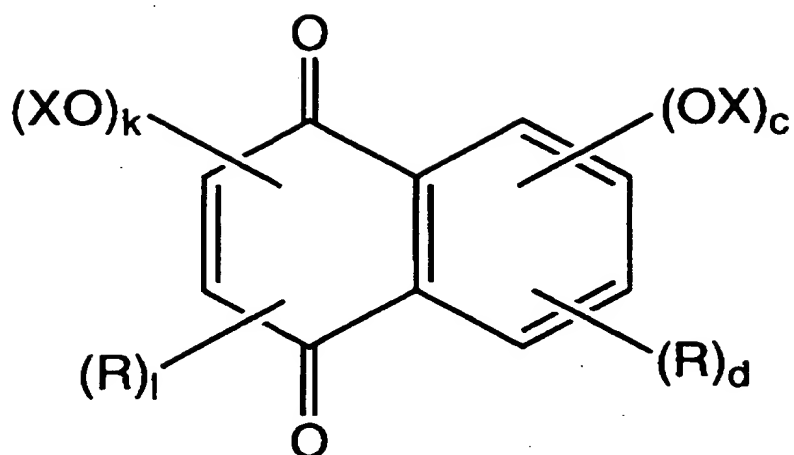
【化 40】



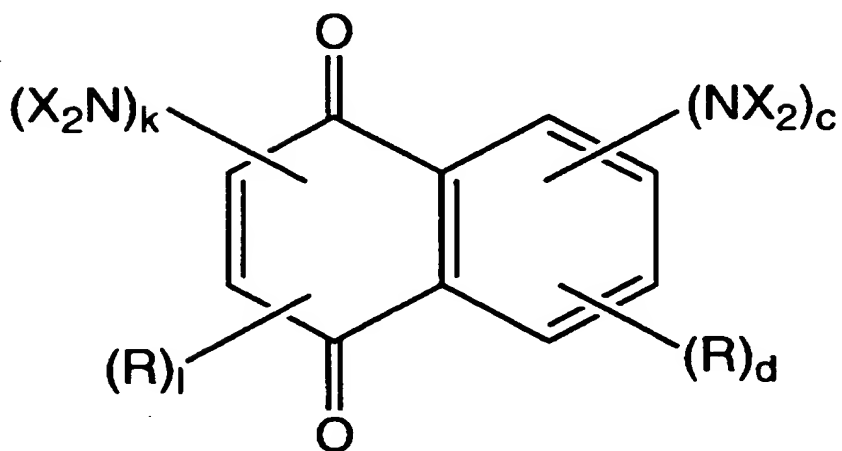
(式 (39)、(40) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C1 から C20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、および q は 0 または 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $1 \leq k + p \leq 4$  である。)

【請求項 13】前記一般式 (3) 及び / または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (41) および (42) で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 1】



【化 4 2】

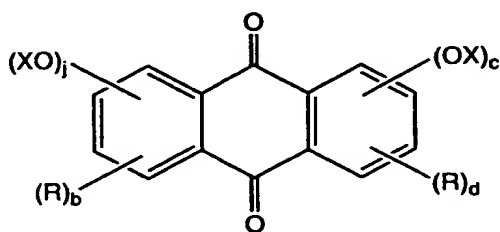


(式 (4 1)、(4 2) 中、各 R は同じかまたは異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシ

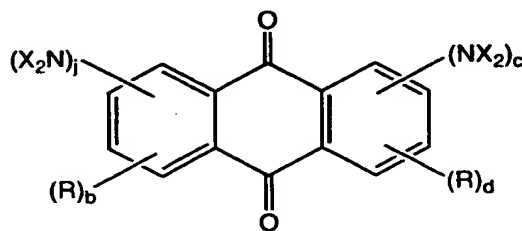
ル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k および l は 0 または 1 から 2 の整数を表し、c および d は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq k + c \leq 5$  である。）

【請求項 14】前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (43) および (44) で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 43】



【化 44】

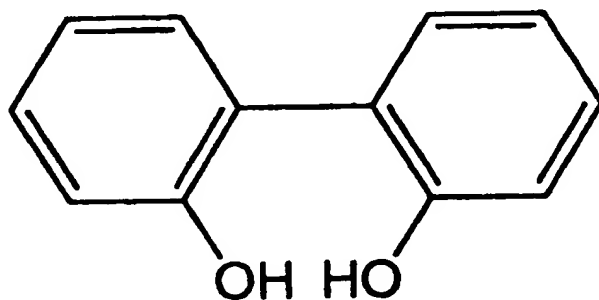


(式 (43)、(44) 中、各 R は同じかまたは異なり、C 1 から C 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシ

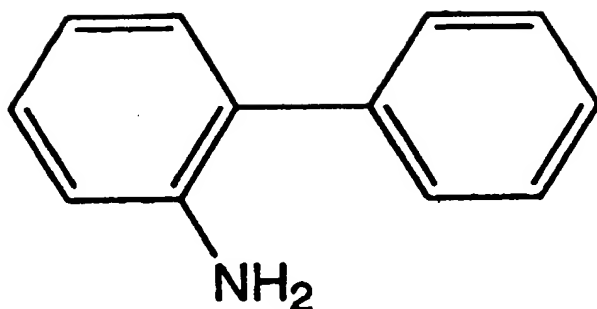
ル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、および d は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$  である。)

【請求項 15】前記一般式 (3) 及び / または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (45) で表される 2, 2' -ビスフェノール、または下記式 (46) で表される 2 -アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリエステル重合触媒。

【化 45】

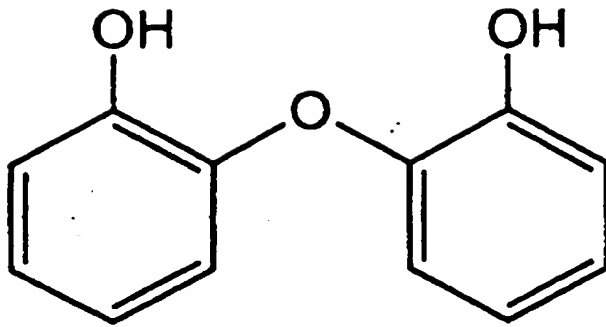


【化 46】

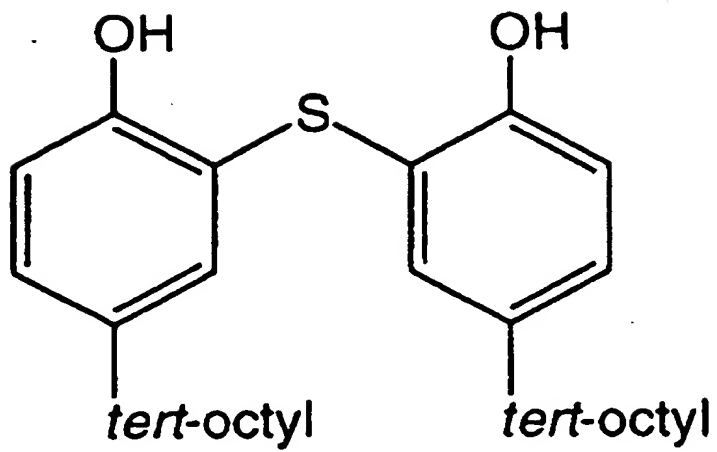


【請求項 16】前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (47) で表される 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式 (48) で表される 2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、または下記式 (49) で表される 2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 7】

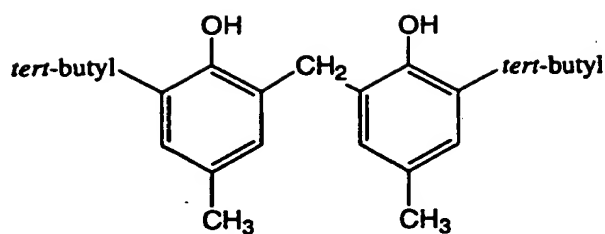


【化 4 8】



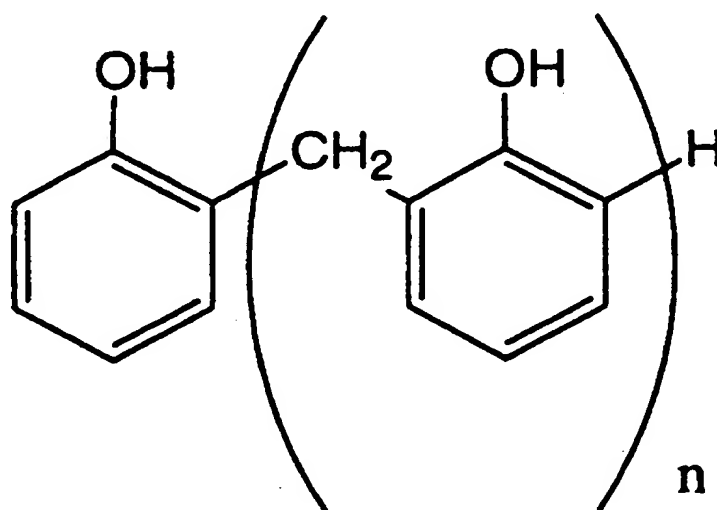


【化 49】



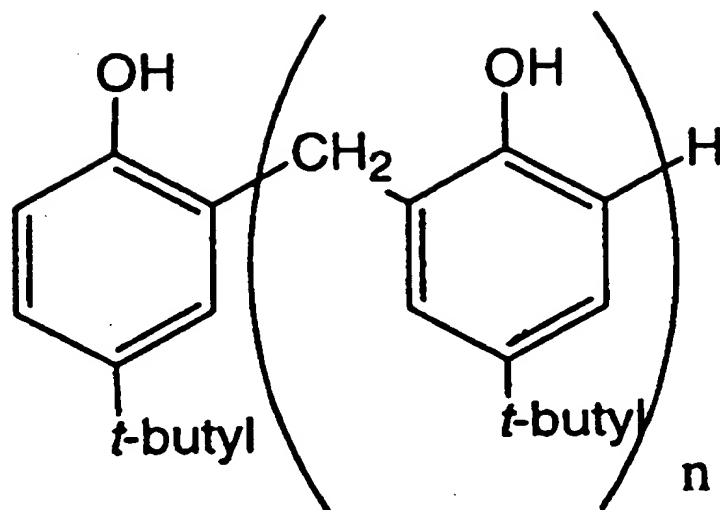
【請求項 17】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記式（50）で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2 から 100 量体までの混合物）、または下記式（51）で表されるメチレン架橋直線状 *p*-*tert*-ブチルフェノール化合物（2 から 100 量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 50】



（式（50）中、*n* は 1 から 99 の任意の整数を表す。）

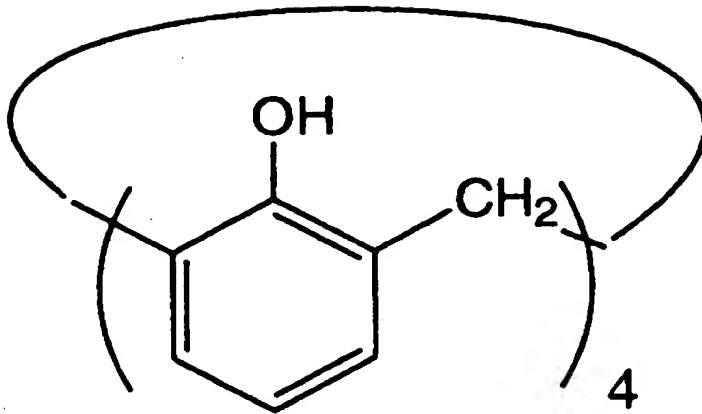
【化 51】



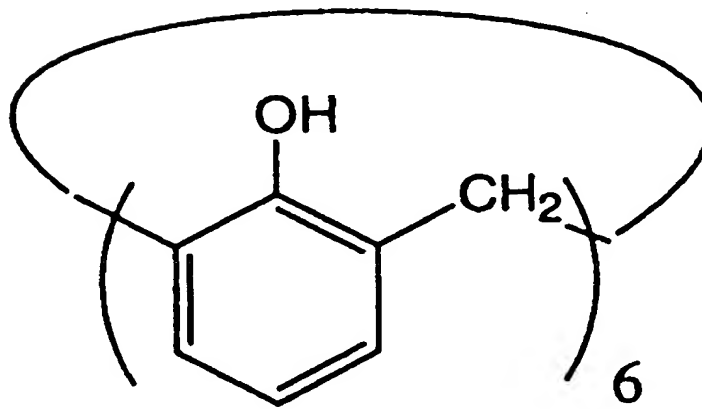
(式(51)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

【請求項18】前記一般式(3)及び/または(4)で表される構造を含む化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル重合触媒。

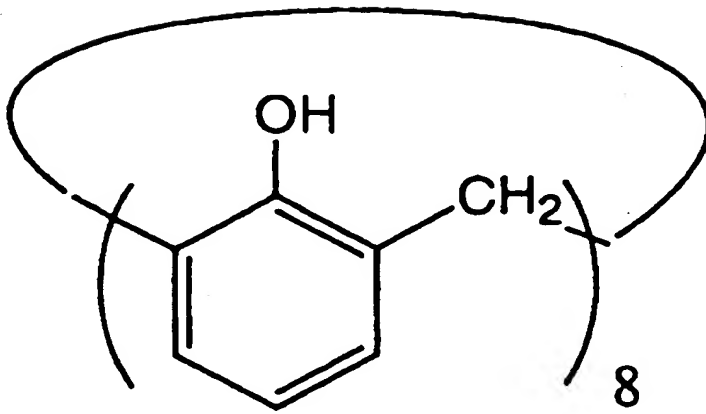
【化 5 2】



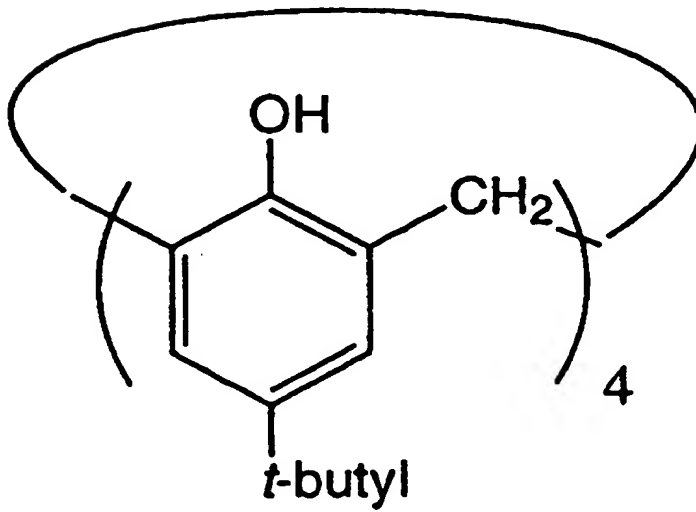
【化 5 3】



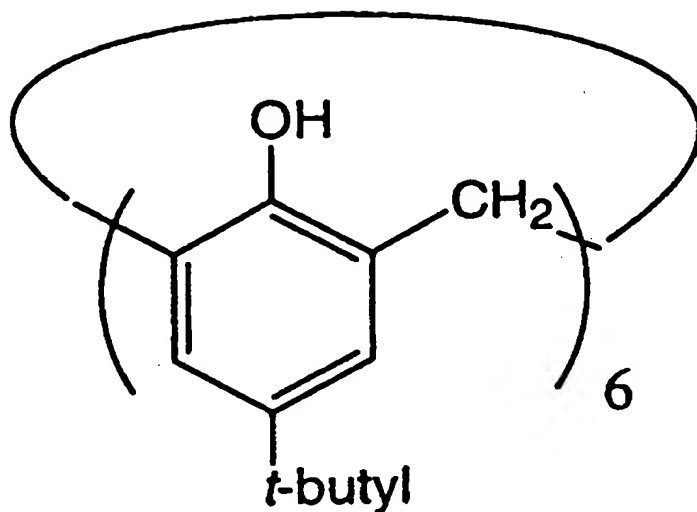
【化 5 4】



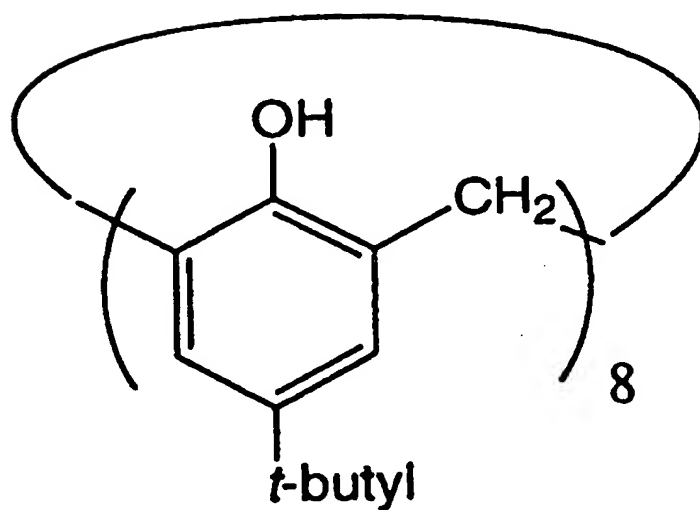
【化 5 5】



【化 56】

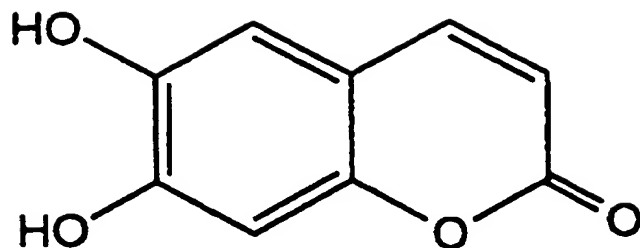


【化 57】

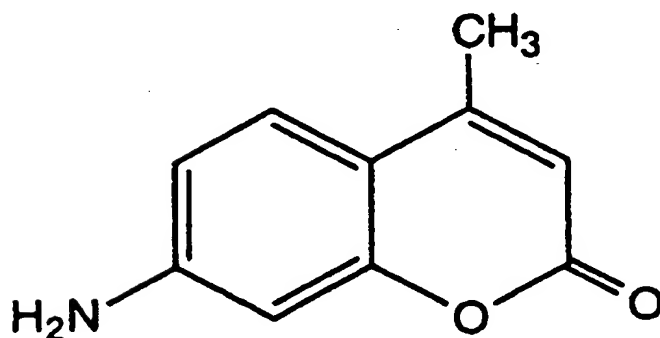


【請求項 19】 前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (58) で表されるエスクレチン、または下記式 (59) で表される 7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 58】

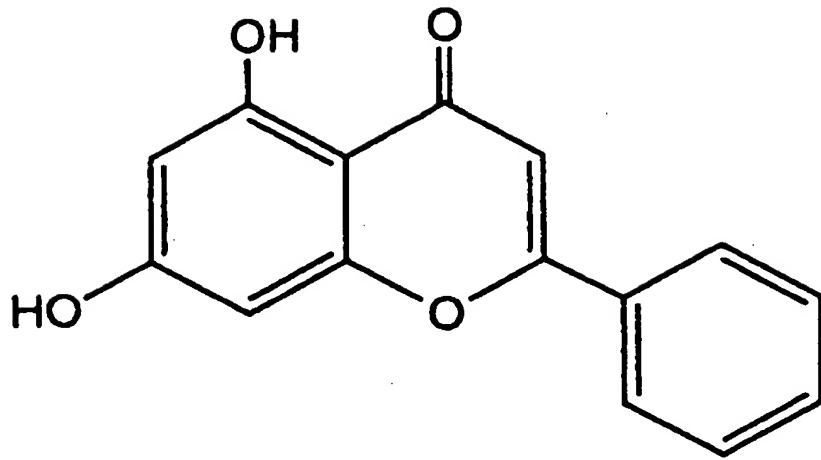


【化 59】

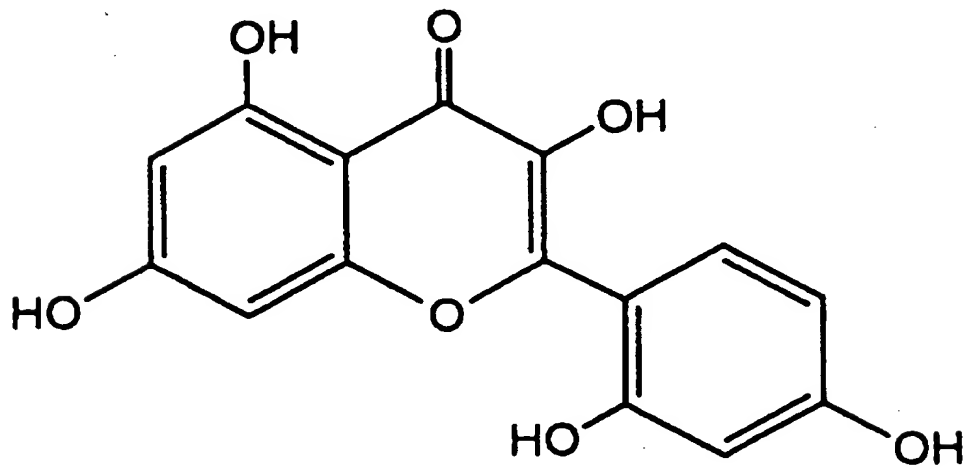


【請求項 20】 前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (60) で表されるクリシン、下記式 (61) で表されるモリン、または下記式 (62) で表される 2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

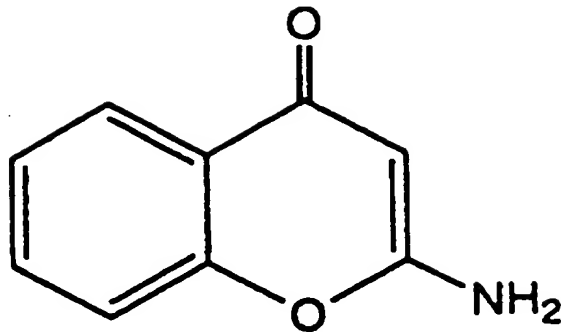
【化 60】



【化 61】

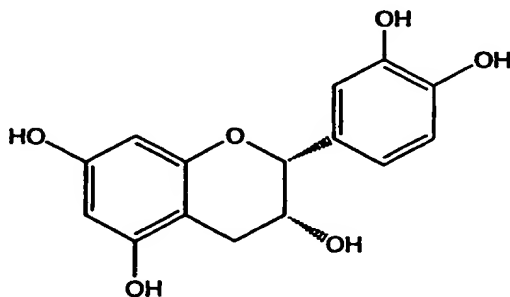


【化 6 2】



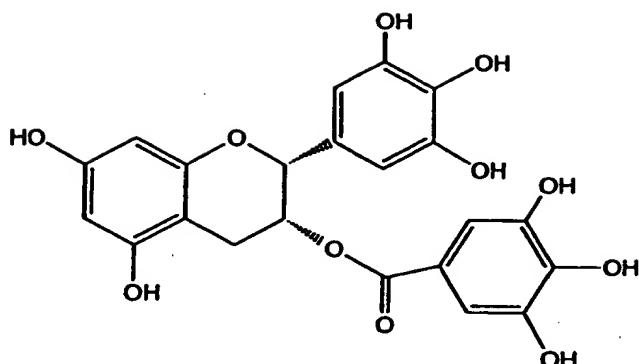
【請求項 21】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記式（63）で表されるエピカテキン、または下記式（64）で表されるエピガロカテキンガラートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 6 3】



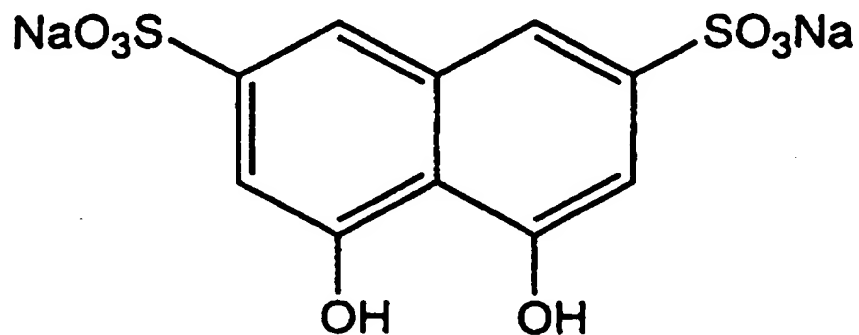


【化 6 4】

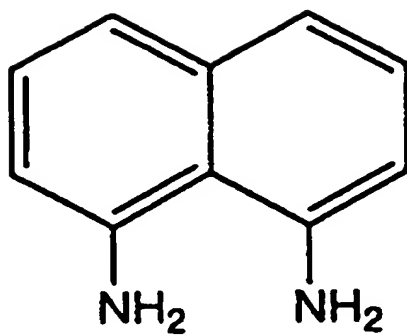


【請求項 2 2】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記式（6 5）で表される 4，5-ジヒドロキシナフタレン-2，7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式（6 6）で表される 1，8-ジアミノナフタレン、下記式（6 7）で表されるナフトール A S、下記式（6 8）で表される 1，1'-ビ-2-ナフトール、または下記式（6 9）で表される 1，1'-ビナフチル-2，2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

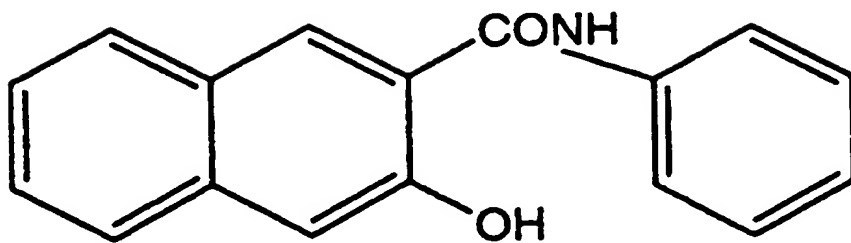
【化 6 5】



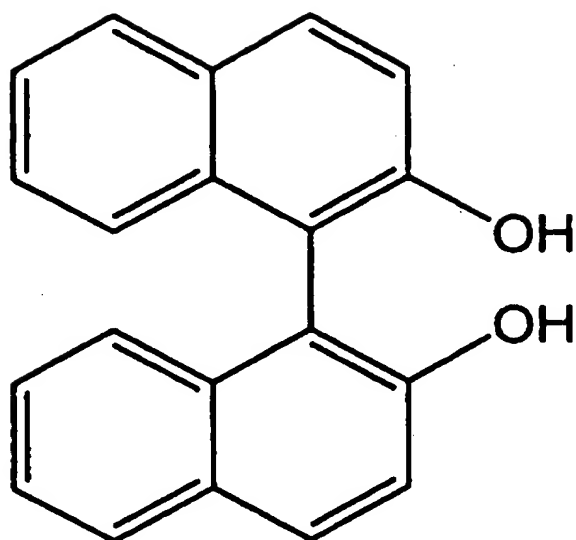
【化 66】



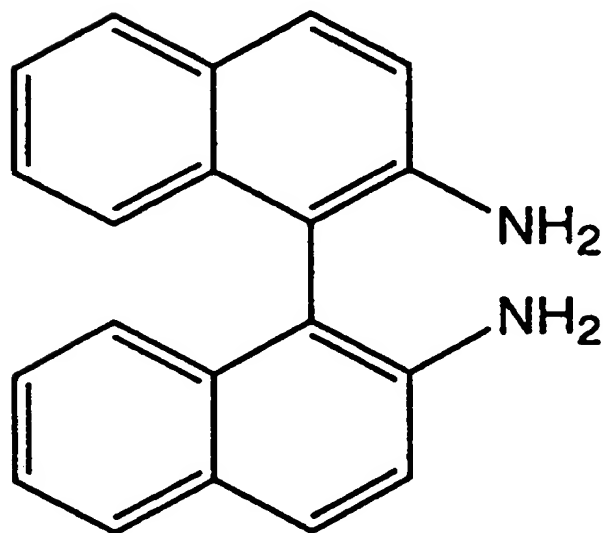
【化 67】



【化 68】



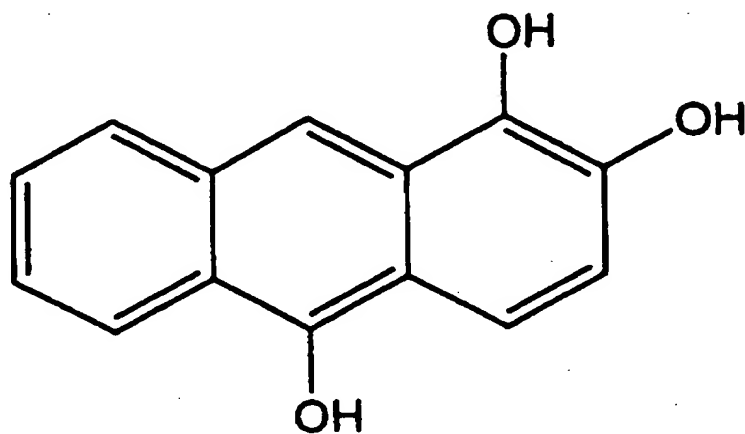
【化 69】



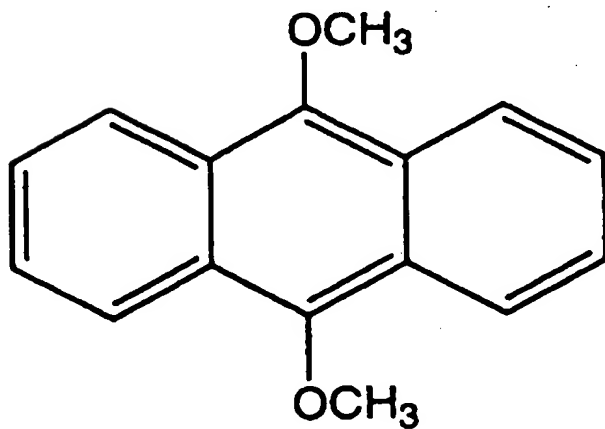
【請求項 23】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記式（70）で表されるアンスラロビン、下記式（71）で表され

る 9, 10-ジメトキシアントラセン、または下記式 (72) で表される 2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

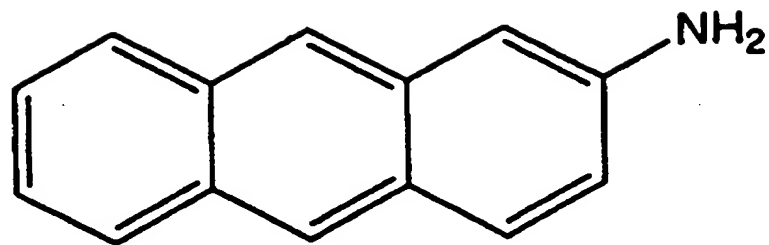
【化 70】



【化 71】

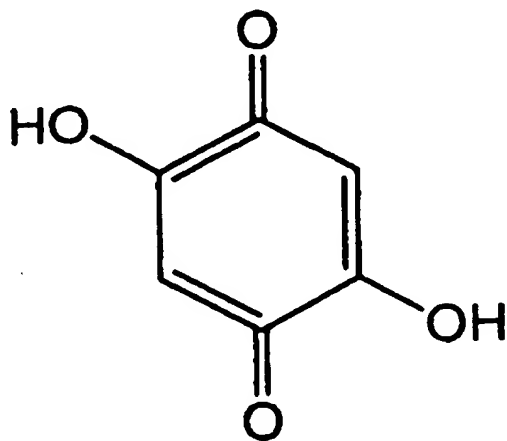


【化 7 2】



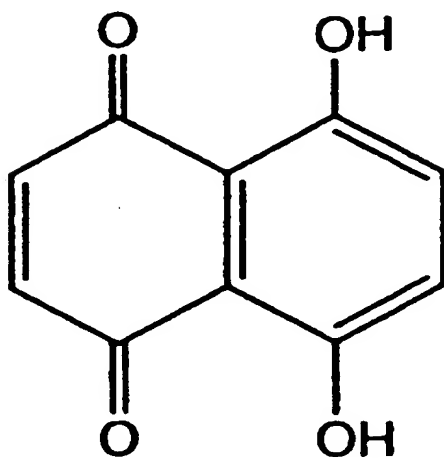
【請求項 24】前記一般式（3）及び／または（4）で表される構造を含む化合物が、下記式（73）で表される 2, 5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 7 3】

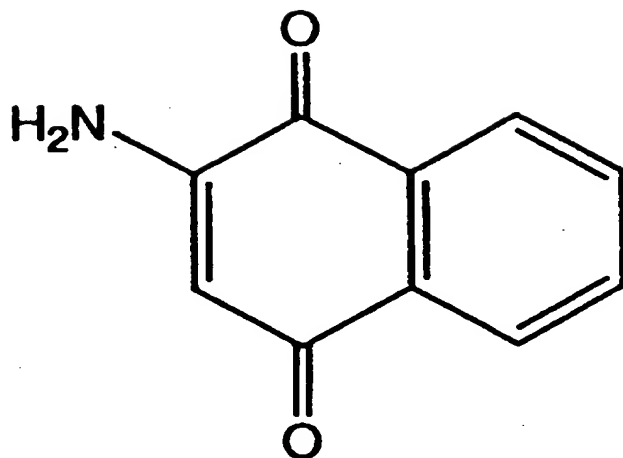


【請求項 25】前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (74) で表される 5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノンまたは下記式 (75) で表される 2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 74】

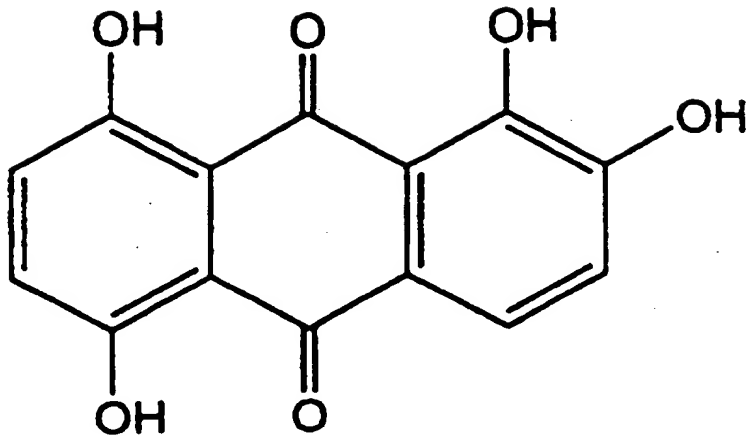


【化 75】

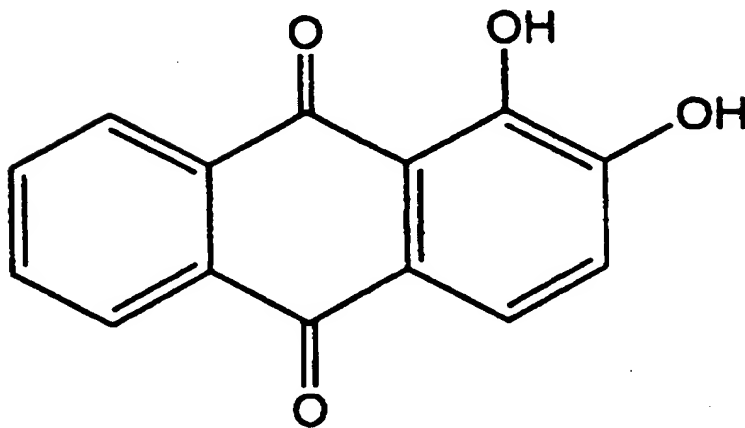


【請求項 26】前記一般式 (3) 及び／または (4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (76) で表されるキナリザリン、下記式 (77) で表されるアリザリン、下記式 (78) で表されるキニザリン、下記式 (79) で表されるアントラルフィン、下記式 (80) で表されるエモジン、下記式 (81) で表される 1, 4-ジアミノアントラキノン、下記式 (82) で表される 1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式 (83) で表されるアシッドブルー 25 およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【化 7 6】



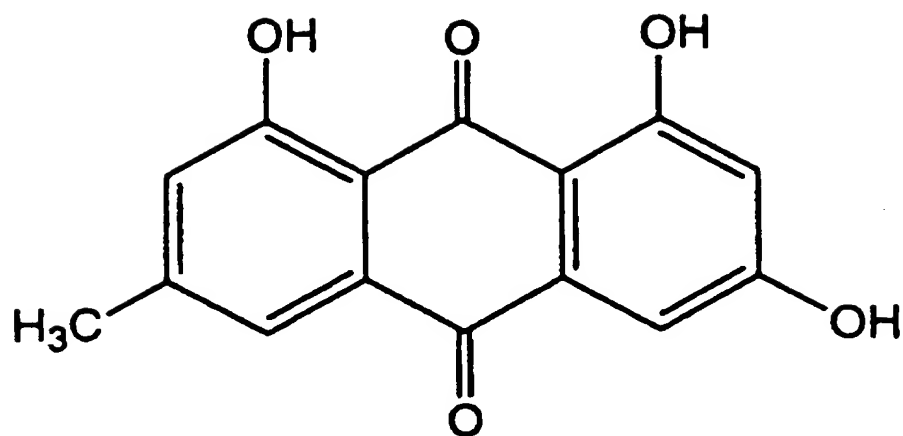
【化 7 7】



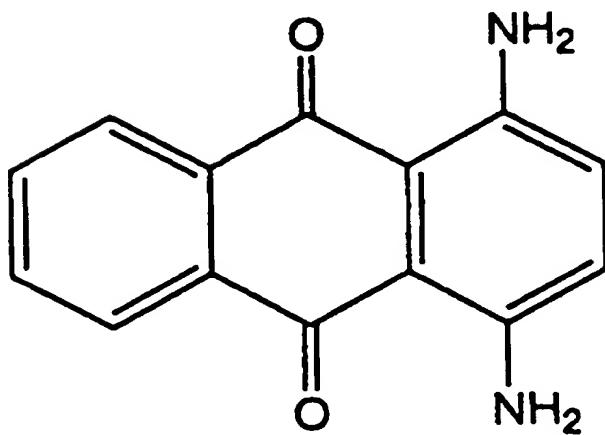




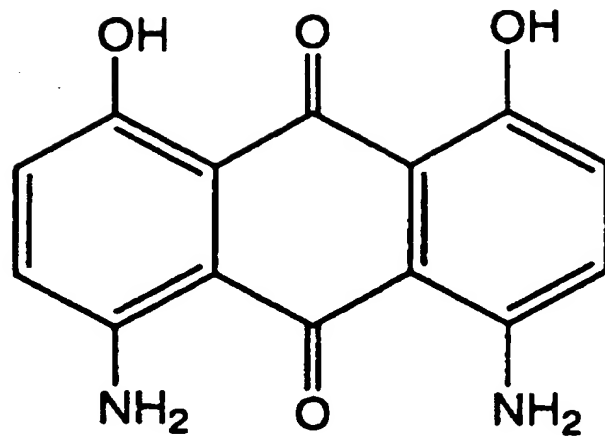
【化 80】



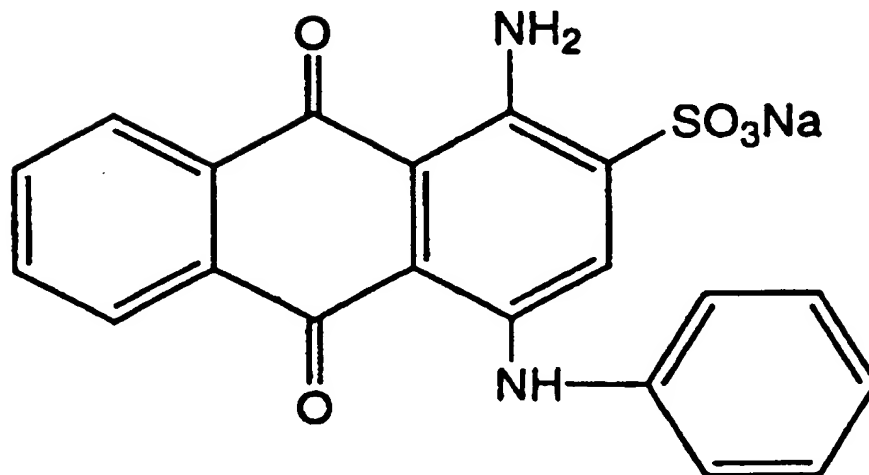
【化 81】



【化 8 2】



【化 8 3】



【請求項 27】 請求項 1～26 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を使用して製造されたポリエステル。

【請求項 28】 請求項 1～26 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いずに、亜鉛、マンガ、コバルトから選択される一種以上の金属またはその化合物を用いるポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

## 【0003】

PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

## 【0004】

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する

三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートがすでに提案されているが、この化合物を用いて製造されたPETは著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】

このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する技術として、例えば、特開昭55-116722号においては、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号においては、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートとコバルト化合物とを用い、かつ蛍光増白剤を添加する方法が提案されている。これらの技術によれば、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色という問題は抑制されるが、PETの熱分解の効果的な抑制は達成されていない。

【0007】

三酸化アンチモンに代わる重縮合触媒であって、テトラアルコキシチタネートを用いたときの問題点を克服した重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されている。しかし、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいために反応系の触媒濃度が変化し、その結果重合の制御が困難になるという問題を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アンチモン化合物及びテトラアルコキシチタネート以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、並びにその製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本願の発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、亜鉛、マンガン、コバルトから選択される一種以上の金属またはその化合物はそれ自体はポリエステル重縮合触媒としての活性は十分ではないが、驚くべき事にある種の添加剤を共存させることによって、活性がより高められ、重縮合触媒として十分実用的な活性を示すことを見いだした。

【0010】

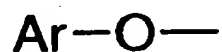
本発明の重縮合触媒を用いた製造方法によると、アンチモン化合物などの触媒とは異なった亜鉛、マンガン、コバルトから選択される金属の金属化合物触媒を使用したポリエステルの得ることができる。

【0011】

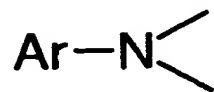
本発明のポリエステル重合触媒は、亜鉛、マンガン、コバルトから選択される1種以上の金属またはその化合物及び添加剤として下記一般式(84)及び/または(85)の構造を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物より構成される。

【0012】

【化84】



【化85】



(式(84)～(85)中、Arはアリール基を表す。)

本発明の添加剤は、一般式(84)、(85)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香環にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。本発明の重縮合触媒は、亜鉛、マンガン、コバルトから選択される金属またはその化合物からなる触媒であり、詳しくは、亜鉛、マンガン、コバルトから選択される金属またはその化合物と特定の有機化合物とからなる触媒である。

【0014】

本発明における亜鉛、マンガン、コバルトから選択される金属またはその化合物としては、亜鉛、マンガン、コバルトの金属の他、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i s o-プロポキシ、n-ブトキシ、t e r t-ブトキシなどの亜鉛、マンガン、もしくはコバルトのアルコキサイド、亜鉛、マンガン、もしくはコバルトのアセチルアセトネートなどのキレート化合物、亜鉛、マンガン、もしくはコバルトの酸化物、亜鉛、マンガン、もしくはコバルトの水酸化物などが挙げら

れ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸の亜鉛、マンガン、もしくはコバルト塩が好ましく、さらに亜鉛、マンガン、もしくはコバルトの酢酸塩がとくに好ましい。

【0015】

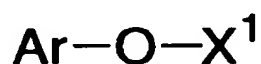
これら亜鉛、マンガン、もしくはコバルトまたはその化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$  モルが好ましく、更に好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$  モルである。

【0016】

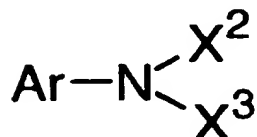
本発明のポリエステル重合触媒において、添加剤として使用される前記一般式 (84) 及び／または (85)、即ち  $Ar-O-X^1$  及び／または  $Ar-N(X^2)-X^3$  の構造を含む化合物としては、詳しくは、下記一般式 (86) 及び／または (87) の構造を含む化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

【0017】

【化 86】



【化 87】



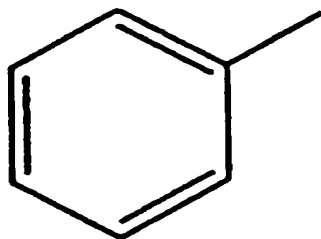
式 (86)、(87) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など



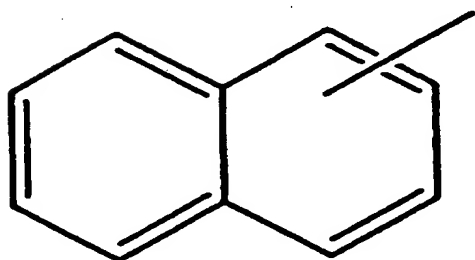
、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(88)から(95)などに例示されるアリール基を表す。

【0018】

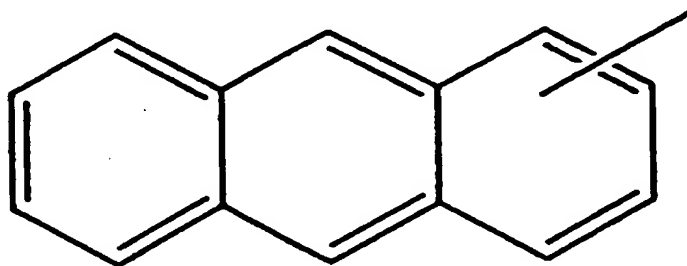
【化88】



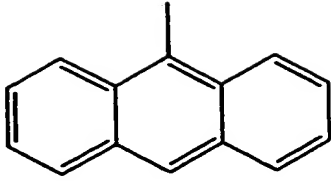
【化89】



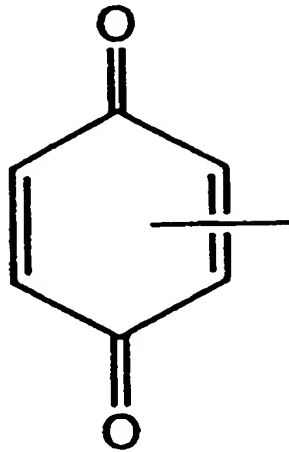
【化90】



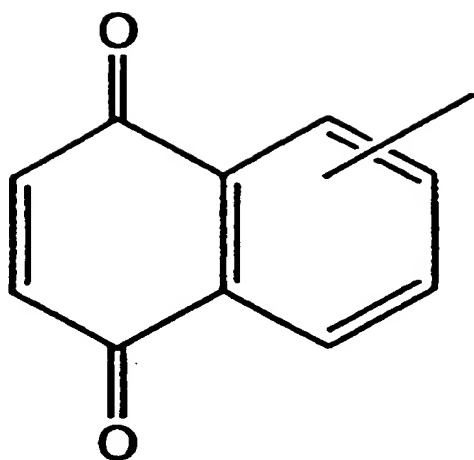
【化 9 1】



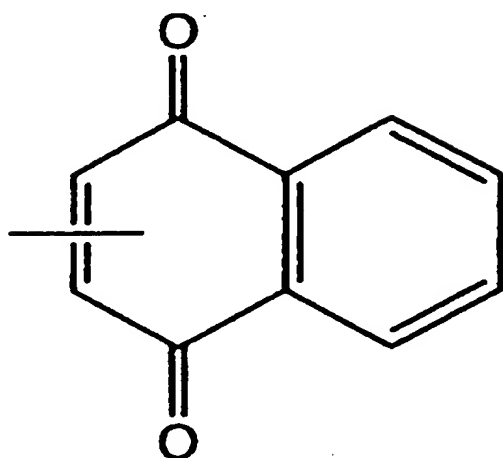
【化 9 2】



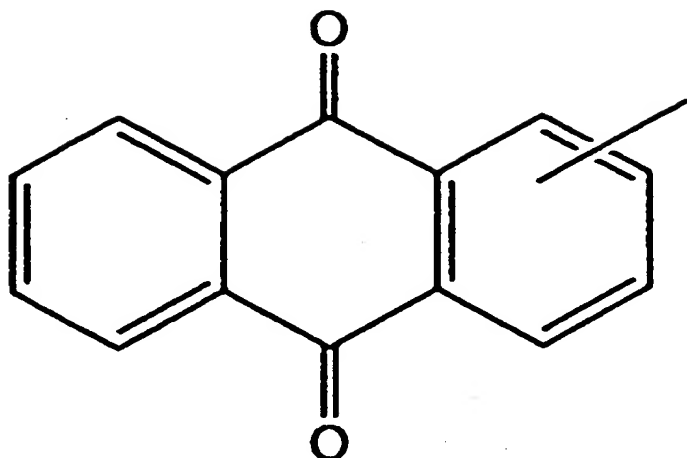
【化 9 3】



【化 9 4】



【化 95】

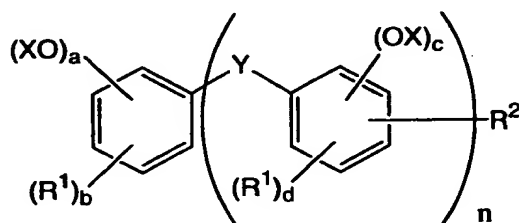


Ar が一般式 (88) で表される  $Ar-O-X^1$  及び/または  $Ar-N(-X^2)-X^3$  の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (96) および (97) で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物並びにおよびそれらの誘導体、下記一般式 (98) および (99) で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式 (100) および (101) で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのなかでも直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式 (102) で表される 2, 2'-ビスフェノール、下記式 (103) で表される 2-アミノビフェニル、下記式 (104) で表される 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式 (105) で表される 2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、下記式 (106) で表される 2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式 (107) で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物 (2 から 100 量体までの混合物)、下記式 (10

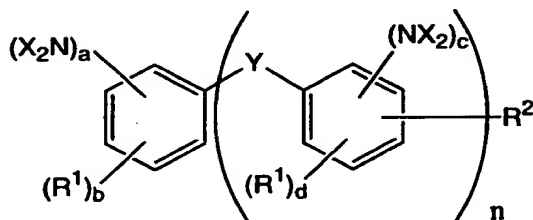
8) で表されるメチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物 (2 から 100 量体までの混合物)、下記式 (109) で表されるカリックス [4] アレーン、下記式 (110) で表されるカリックス [6] アレーン、下記式 (111) で表されるカリックス [8] アレーン、下記式 (112) で表される p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、下記式 (113) で表される p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、または下記式 (114) で表される p-tert-ブチルカリックス [8] アレーンおよびそれらの誘導体が特に好ましい。

【0019】

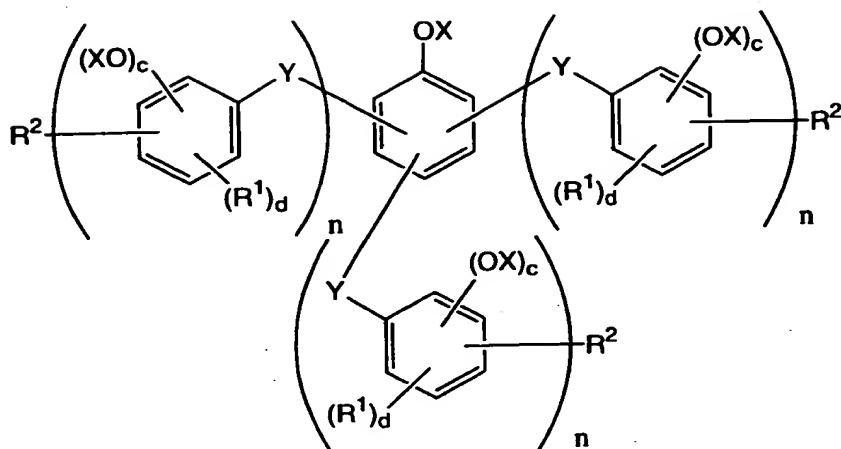
【化 96】



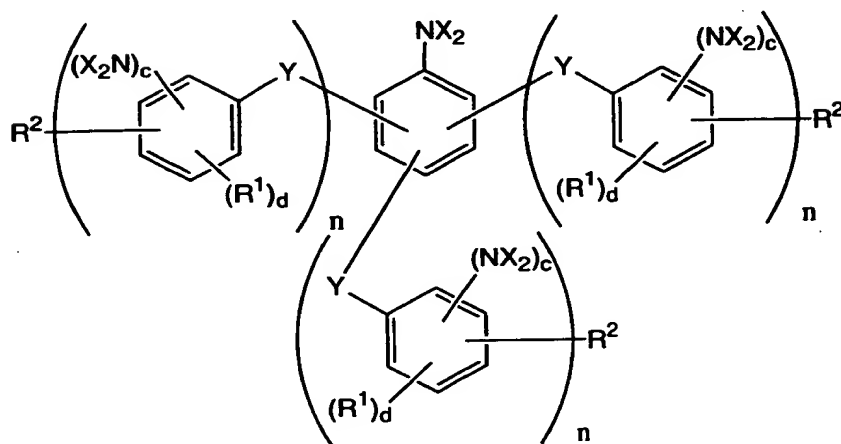
【化 97】



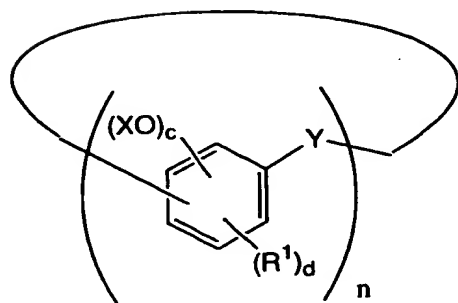
【化 98】



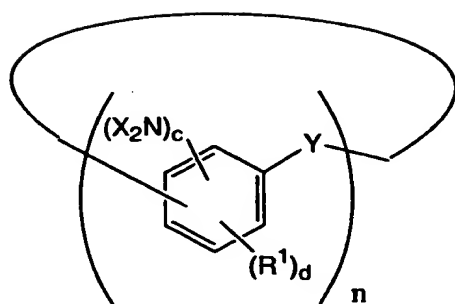
【化 99】



【化 100】



【化 101】

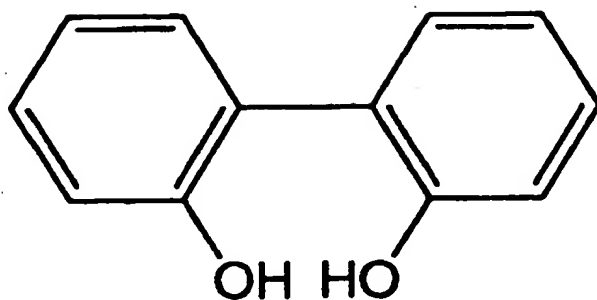


式(96)～(101)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、－(アルキレン)－O－、－(アルキレン)－S－、－O－、－S－、－SO<sub>2</sub>－、－CO－、－COO－などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。た

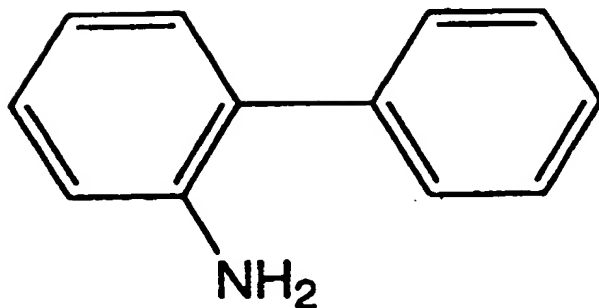
だし、 $1 \leq a + b \leq 5$ 、 $1 \leq c + d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0020】

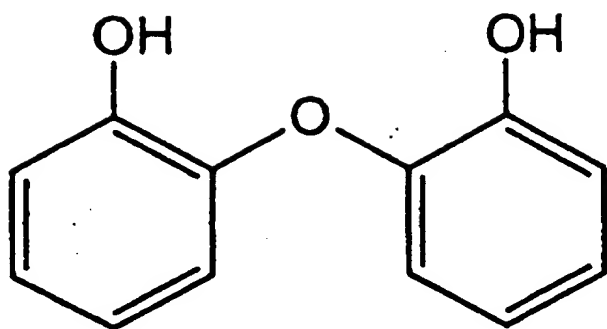
【化102】



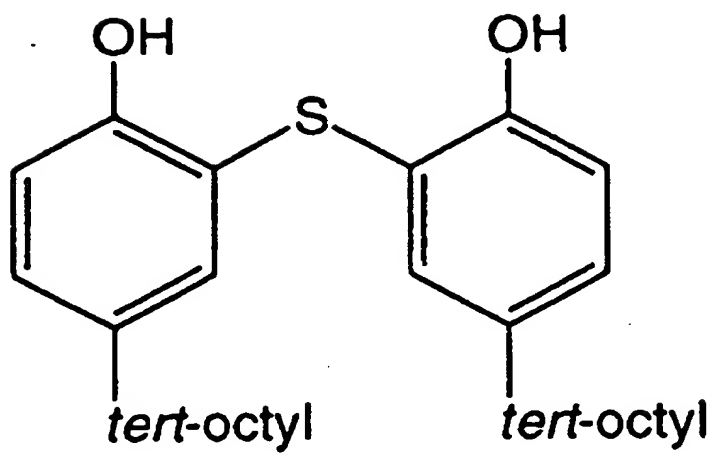
【化103】



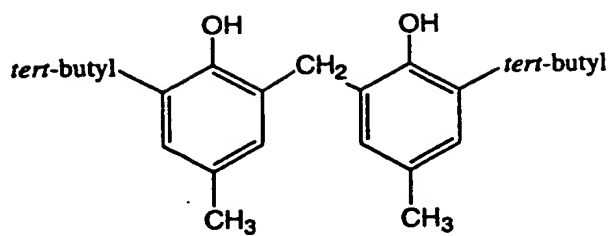




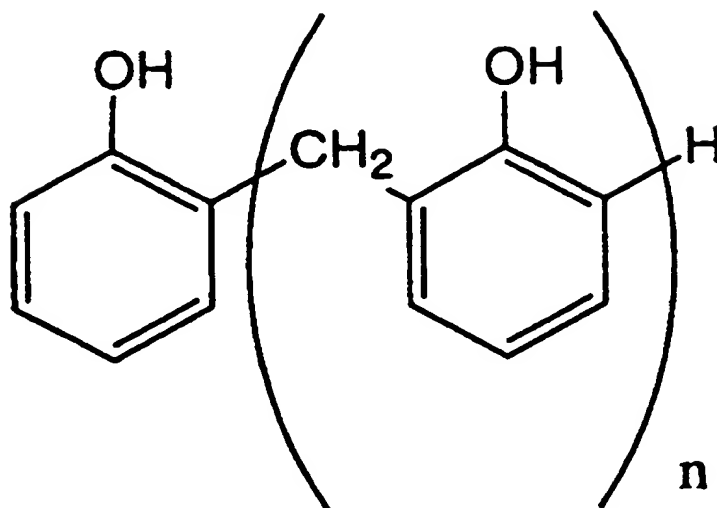
【化 1 0 5】



【化 106】

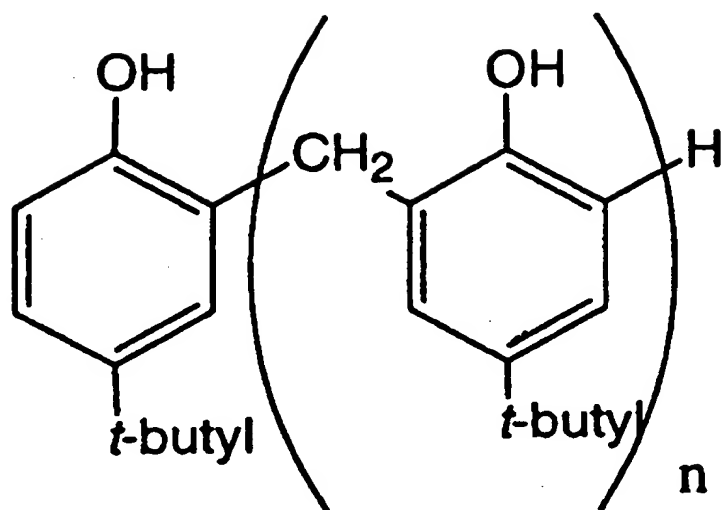


【化 107】



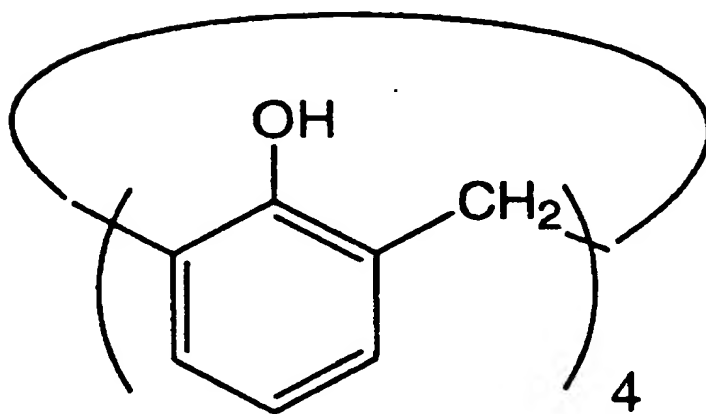
(式 (107) 中、 $n$  は 1 から 99 の任意の整数を表す。)

【化 108】

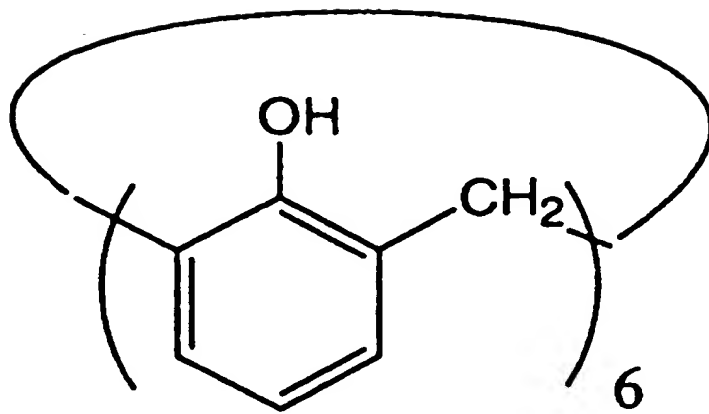


(式 (108) 中、 $n$  は 1 から 99 の任意の整数を表す。)

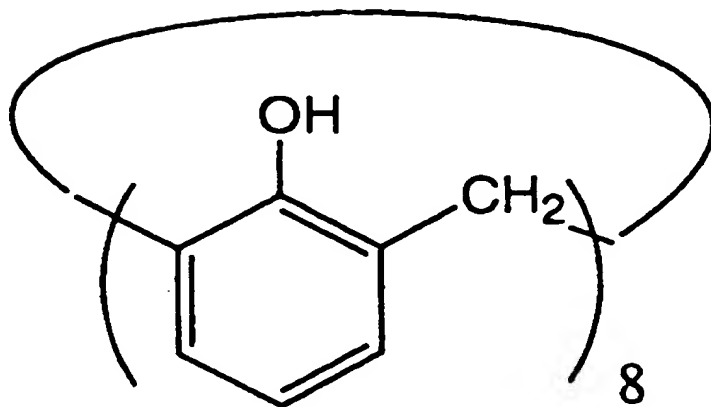
【化 109】



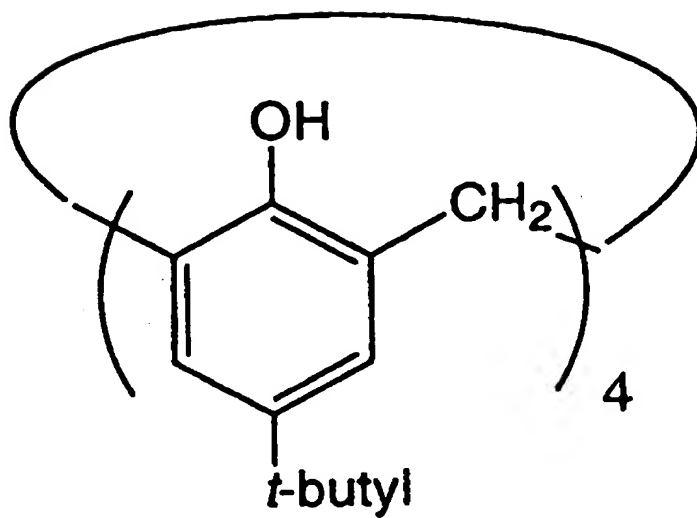
【化 110】



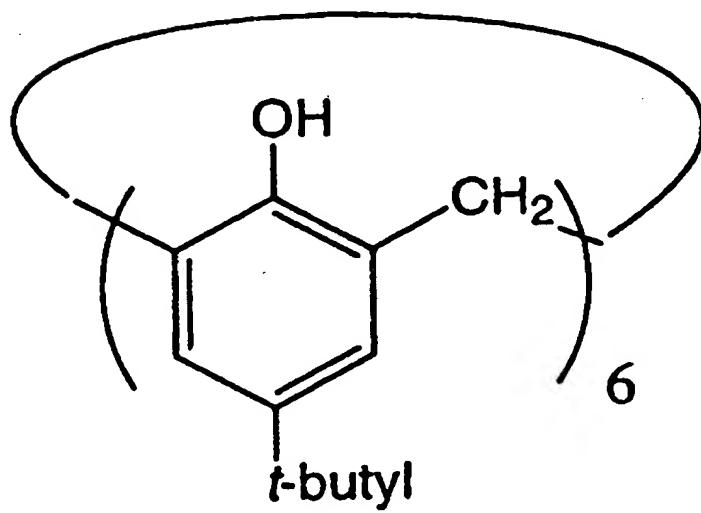
【化 111】



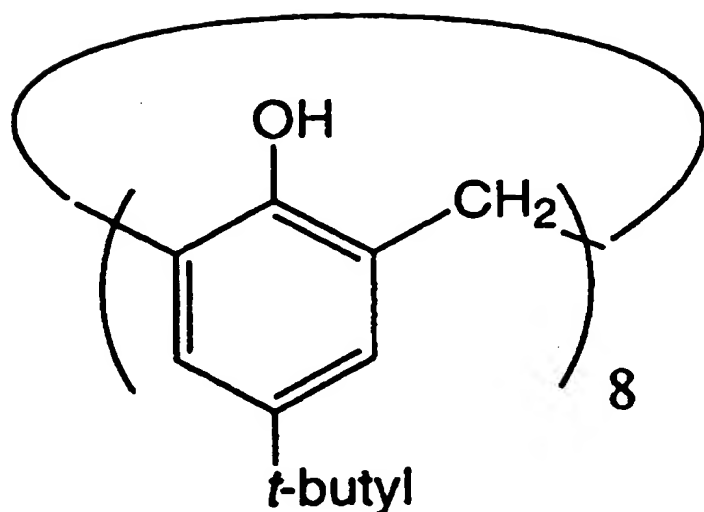
【化 112】



【化 113】



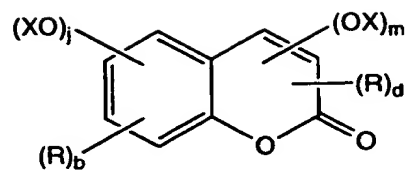
【化 114】



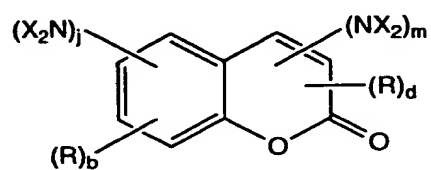
Ar が一般式 (88) で表される  $Ar-O-X^1$  及び/または  $Ar-N(-X^2)-X^3$  の構造を含む化合物のその他の例としては、下記一般式 (115) および (116) で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式 (117) および (118) で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式 (119) および (120) で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式 (121) および (122) で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式 (123) および (124) で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式 (125) および (126) で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式 (127) および (128) で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式 (129) で表されるエスクレチン、下記式 (130) で表される 7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式 (131) で表されるクリシン、下記式 (132) で表されるモリン、下記式 (133) で表される 2-アミノクロモン、下記式 (134) で表されるエピカテキン、または下記式 (135) で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0021】

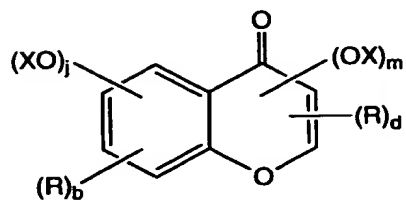
【化 115】



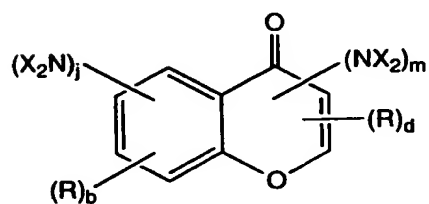
【化 116】



【化 117】



【化 118】

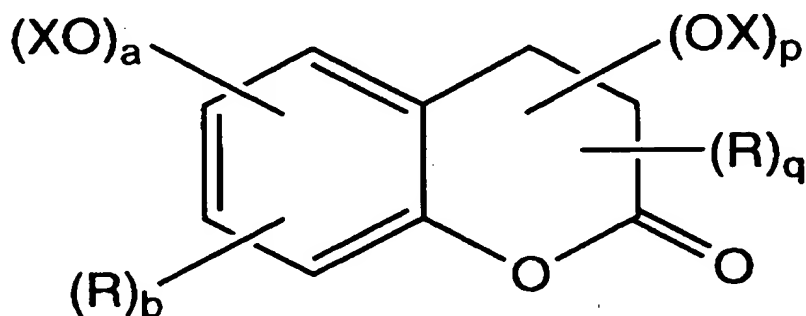


式 (115) ~ (118) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミ

ノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq m + d \leq 2$ 、 $1 \leq j + m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

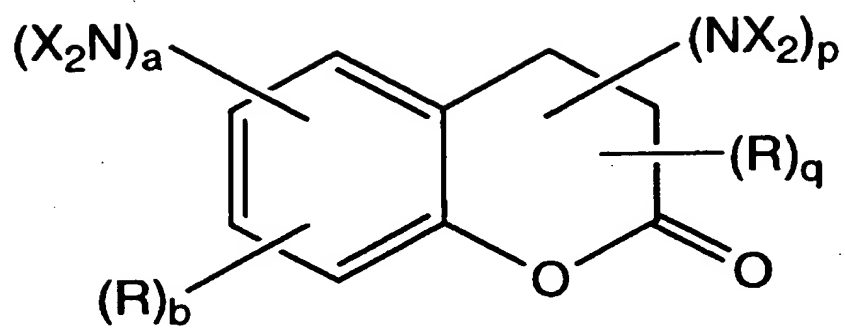
【0022】

【化119】

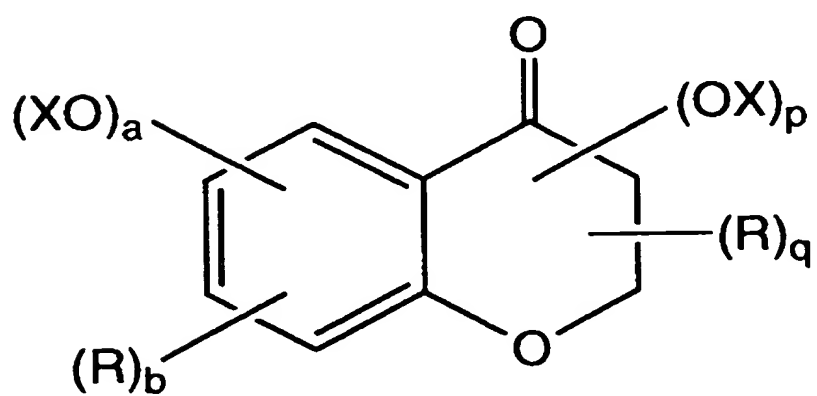




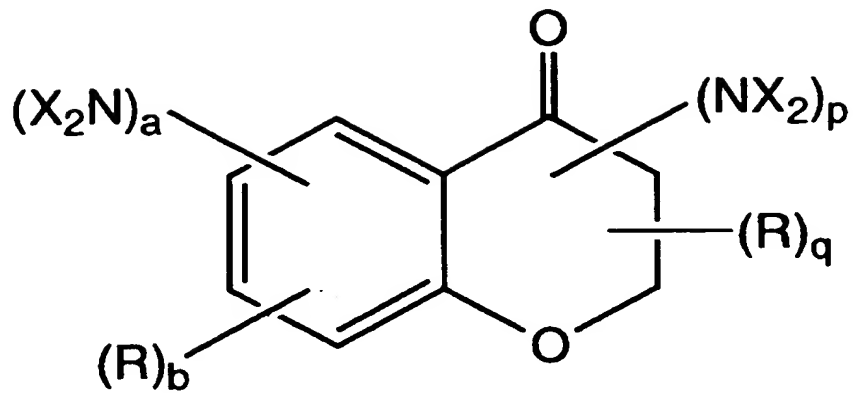
【化 1 2 0】



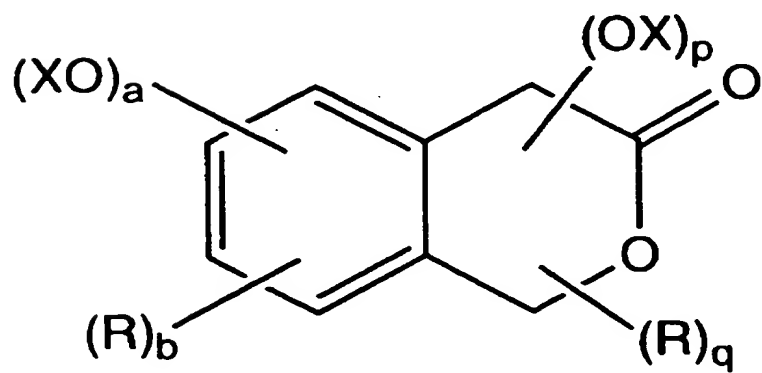
【化 1 2 1】



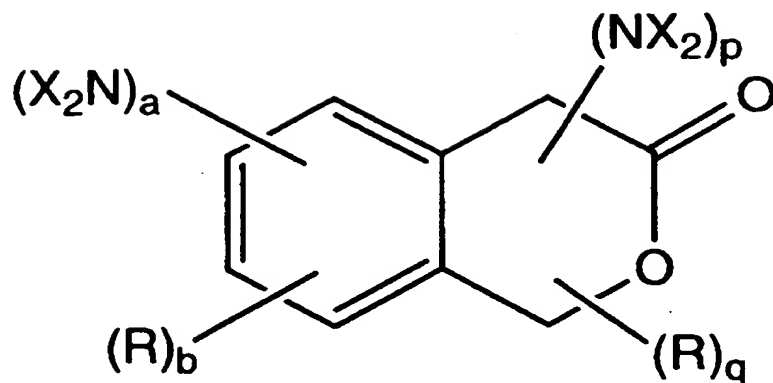
【化 1 2 2】



【化 1 2 3】



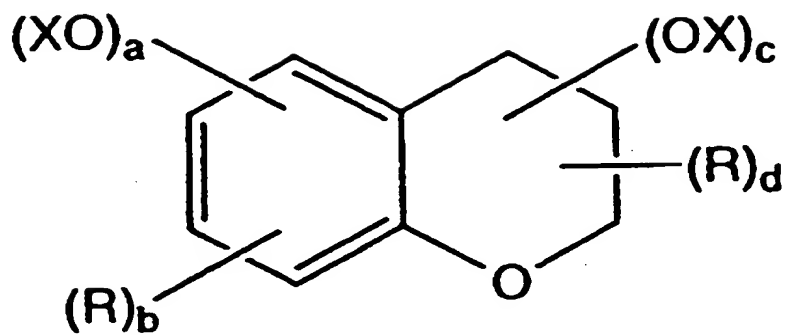
【化 124】



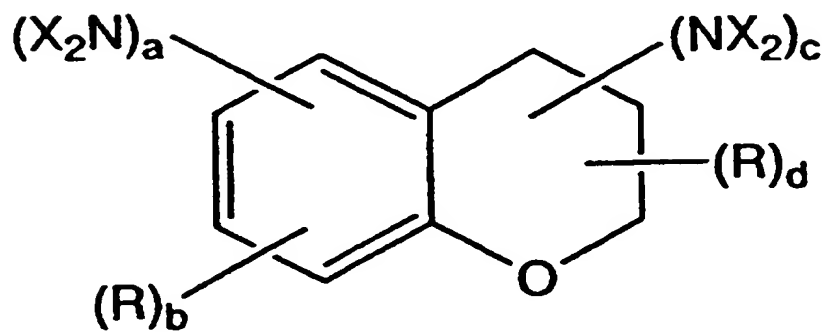
式(119)～(124)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0023】

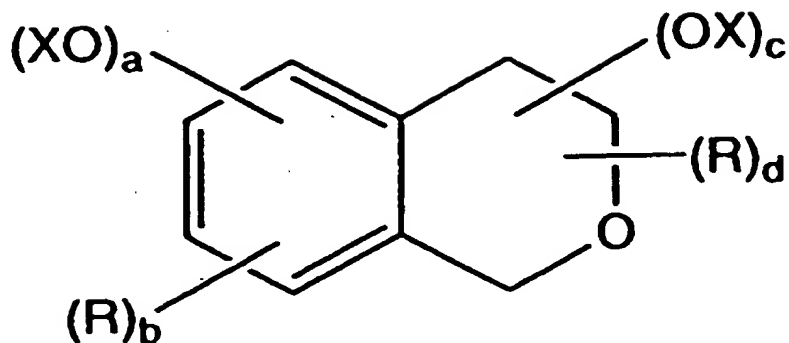
【化 1 2 5】



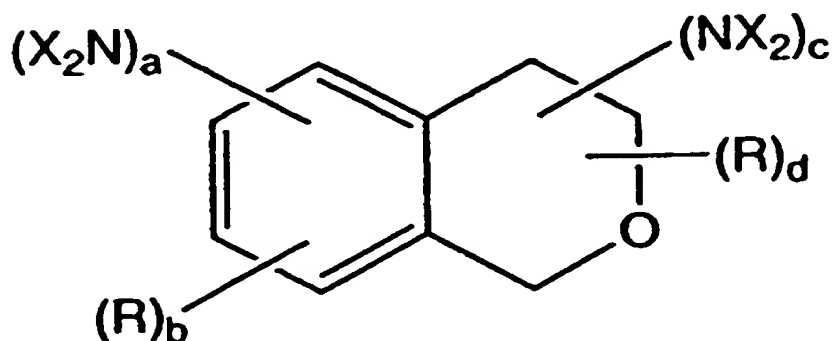
【化 1 2 6】



【化 127】



【化 128】

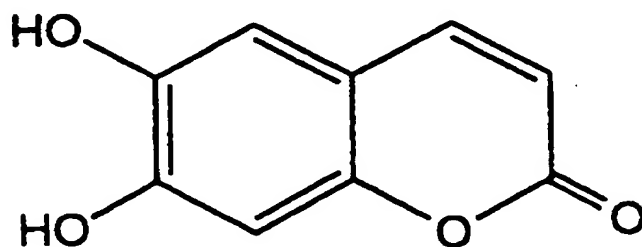


式 (125) ~ (128) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化

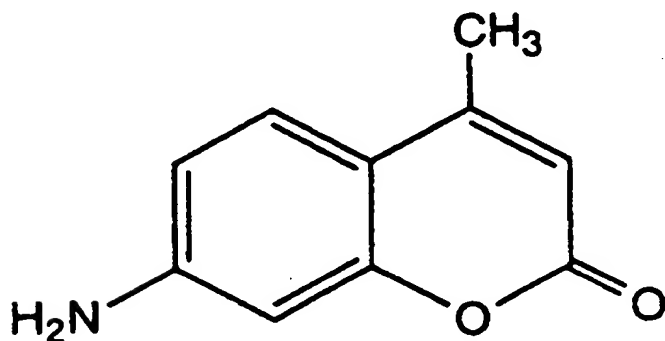
水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 $a$  は 1 から 3 の整数を表し、 $b$  は 0 または 1 から 3 の整数を表し、 $c$  および  $d$  は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$  である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0024】

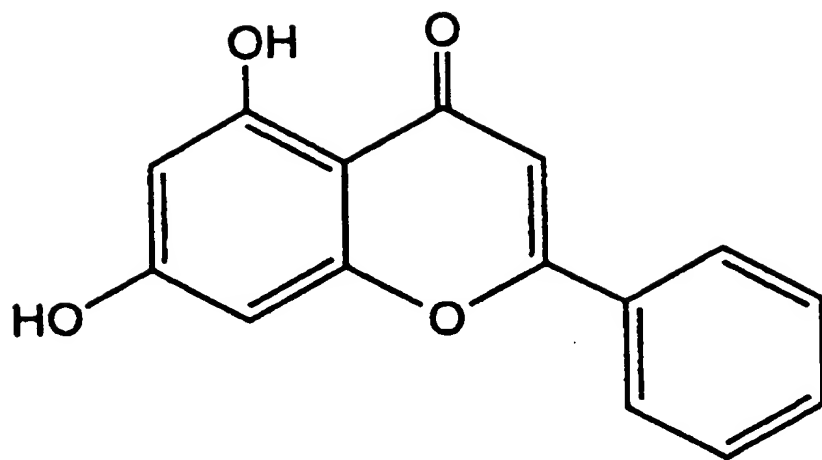
【化129】



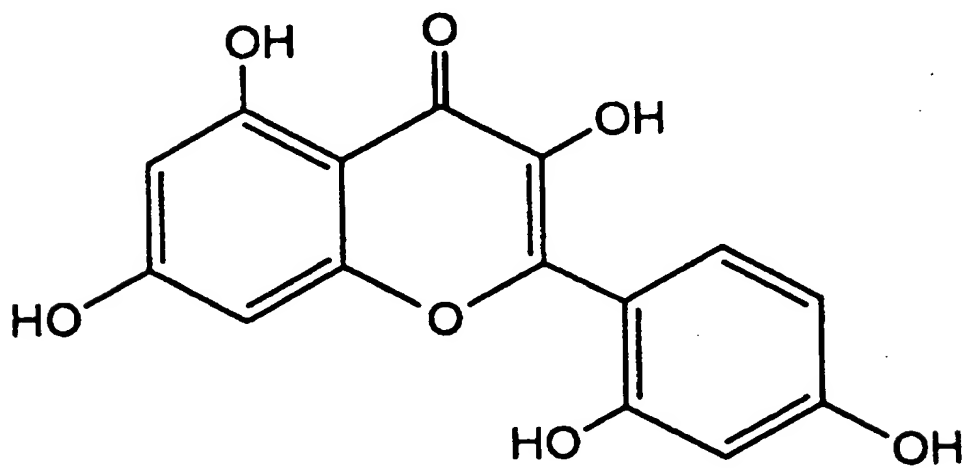
【化130】



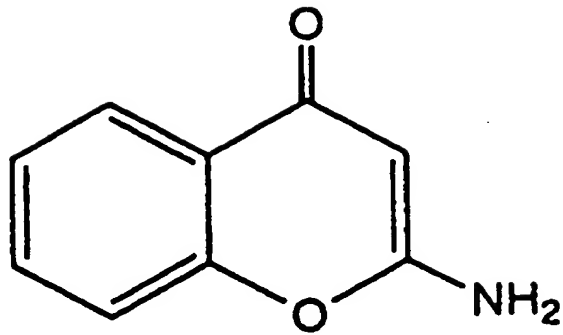
【化 131】



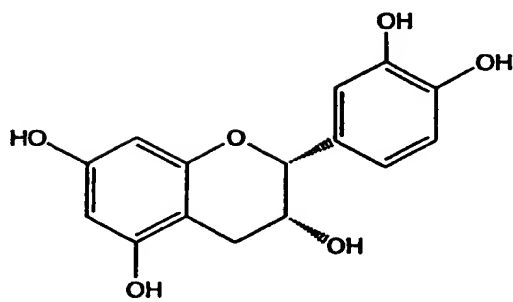
【化 132】



【化 133】

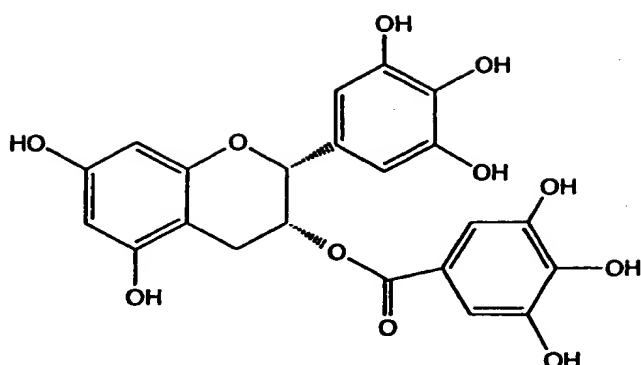


【化 134】





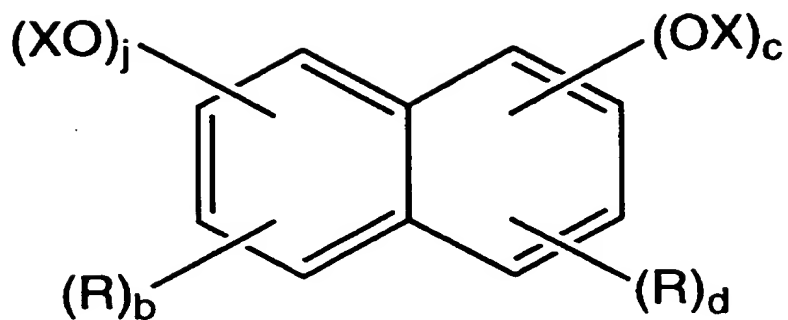
【化 135】



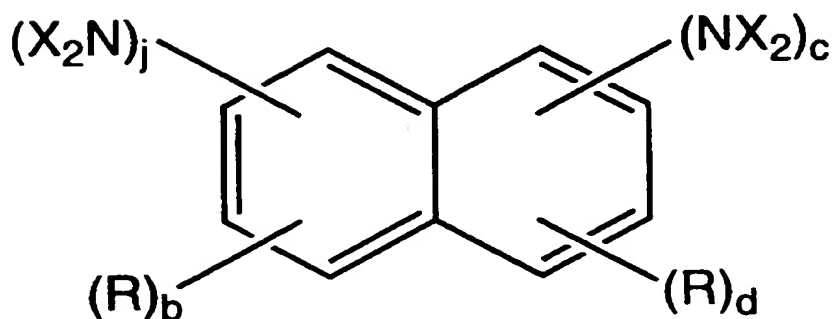
Ar が一般式 (89) で表される  $Ar-O-X^1$  及び/または  $Ar-N(-X^2)-X^3$  の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (136) および (137) で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式 (138) および (139) で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式 (140) で表される 4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式 (141) で表される 1, 8-ジアミノナフタレン、下記式 (142) で表されるナフトール AS、下記式 (143) で表される 1, 1'-ビ-2-ナフトール、または下記式 (144) で表される 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは 1, 8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0025】

【化 136】



【化 137】

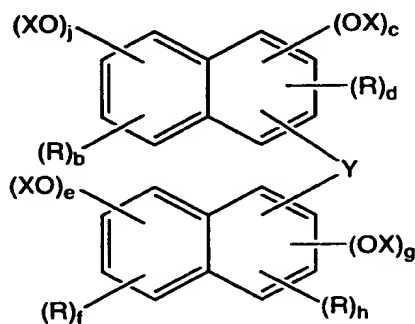


式 (136)、(137) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、

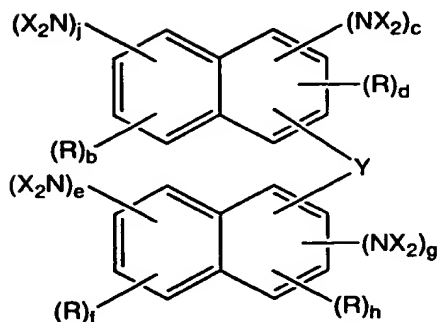
スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、および d は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$  である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでもよい。

【0026】

【化 138】



【化 139】

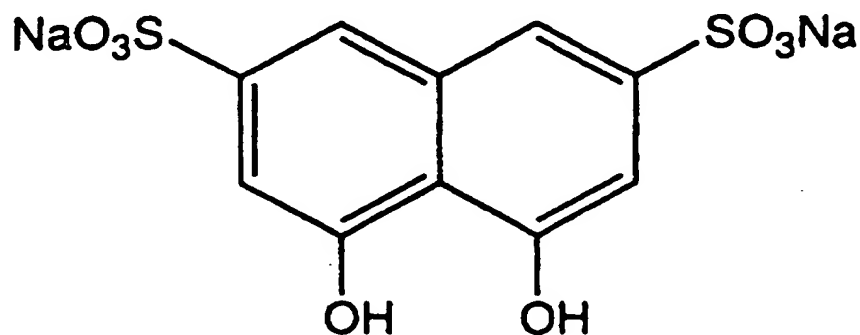


式 (138)、(139) 中、各 R は同じかまたは異なり、C 1 から C 20 の

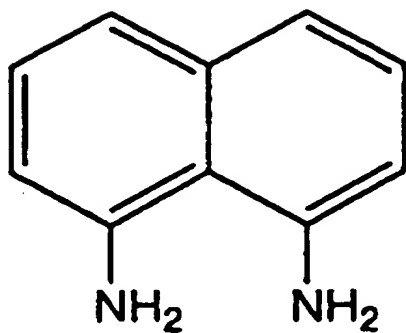
炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、（アシル）－Ｏ－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、－（アルキレン）－Ｏ－、－（アルキレン）－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ<sub>2</sub>－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$ 、 $0 \leq e + f \leq 4$ 、 $0 \leq g + h \leq 3$ 、 $1 \leq j + c + e + g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0027】

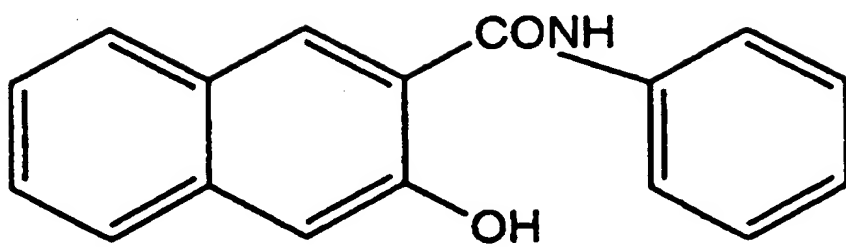
【化140】



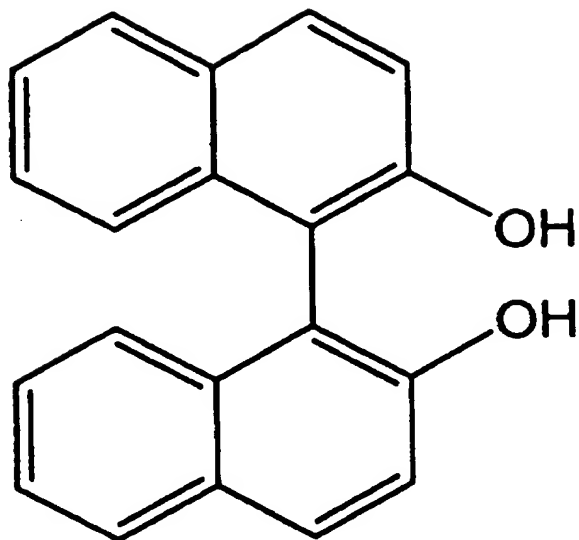
【化 1 4 1】



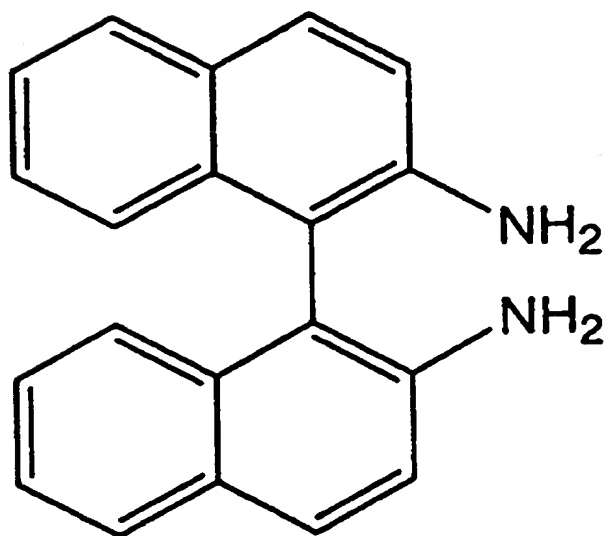
【化 1 4 2】



【化 143】



【化 144】

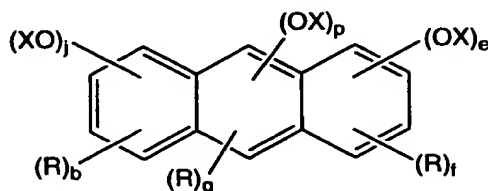


Ar が一般式 (90) または (91) で表される  $\text{Ar}-\text{O}-\text{X}^1$  及び／または  $\text{Ar}-\text{N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$  の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (

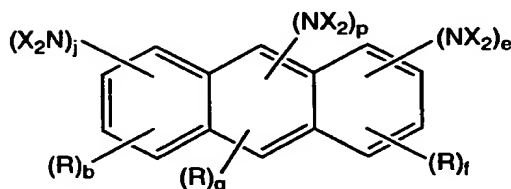
145) および (146) で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式 (147) で表されるアンスラロビン、下記式 (148) で表される 9, 10-ジメトキシアントラセン、または下記式 (149) で表される 2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

【0028】

【化 145】



【化 146】

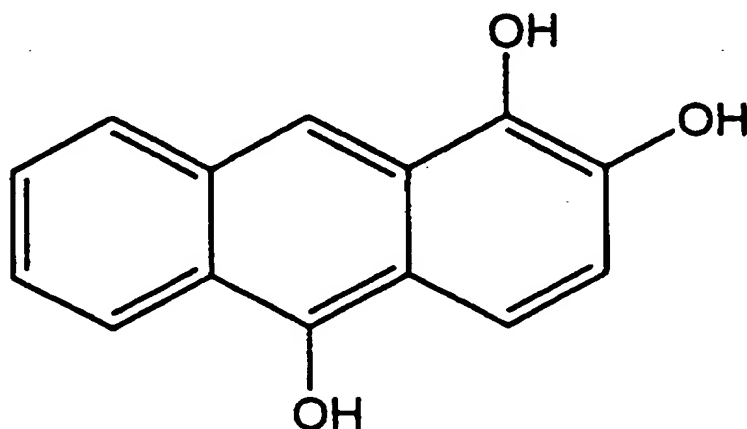


式 (145)、(146) 中、各 R は同じかまたは異なり、C1 から C20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、C1 から C20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、または

エーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 $j$ 、 $b$ 、 $e$ 、および  $f$  は 0 または 1 から 3 の整数を表し、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $0 \leq e + f \leq 4$ 、 $1 \leq j + p + e \leq 8$  である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

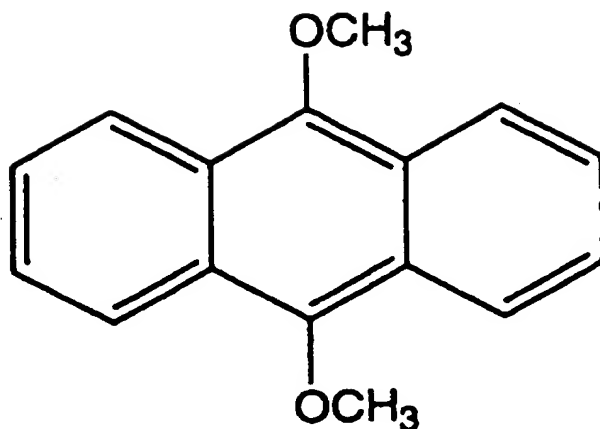
【0029】

【化147】

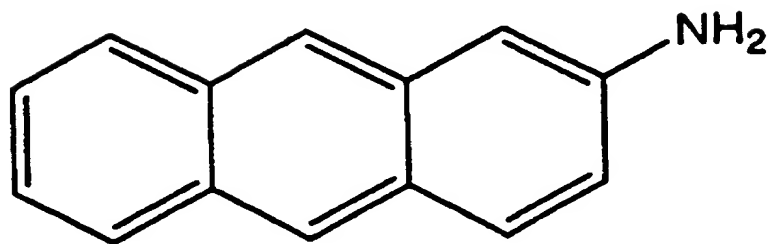




【化 148】



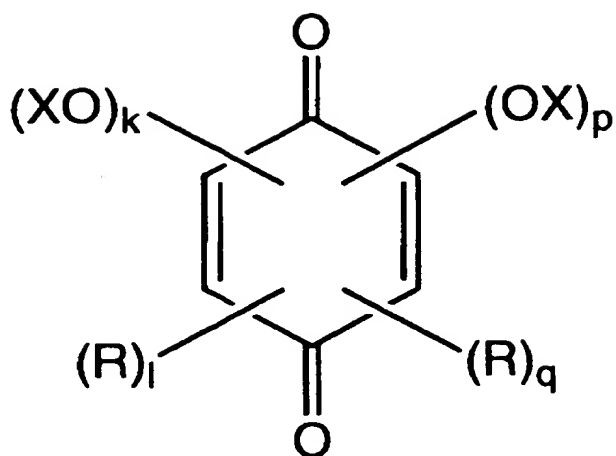
【化 149】



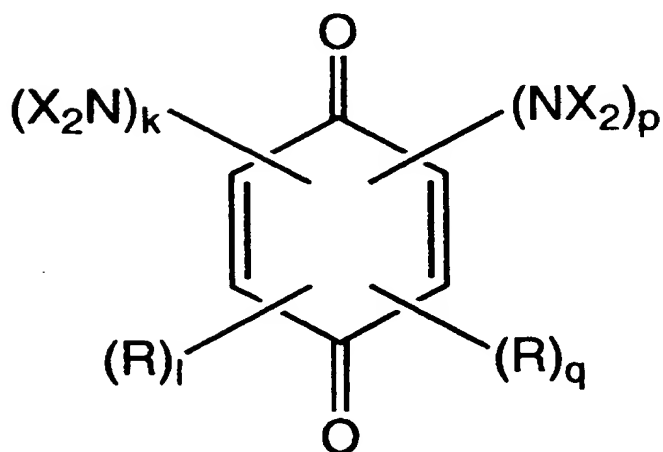
Ar が一般式 (92) で表される  $Ar-O-X^1$  及び／または  $Ar-N(-X^2)-X^3$  の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (150) および (151) で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式 (152) で表される 2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 5 0 】



【 化 1 5 1 】

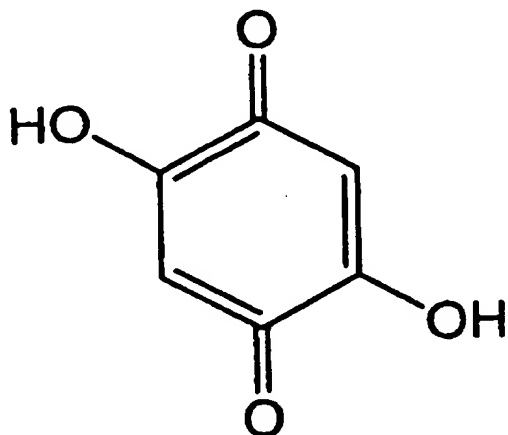


式 ( 1 5 0 ) 、 ( 1 5 1 ) 中、各 R は同じかまたは異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを

含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $1 \leq k + p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0031】

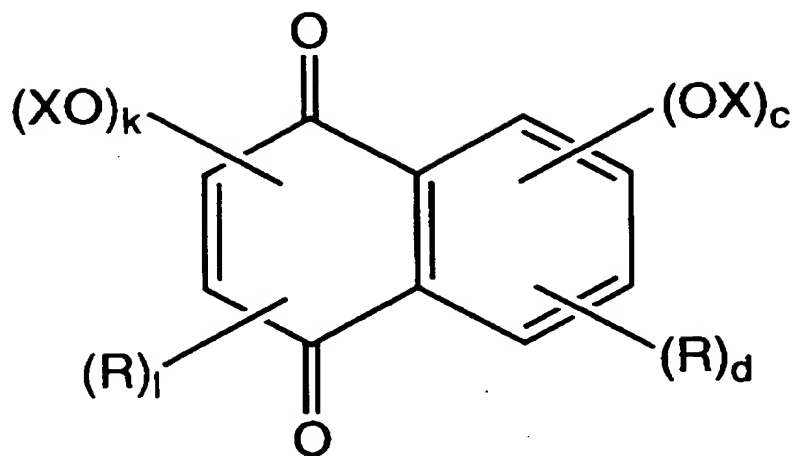
【化152】



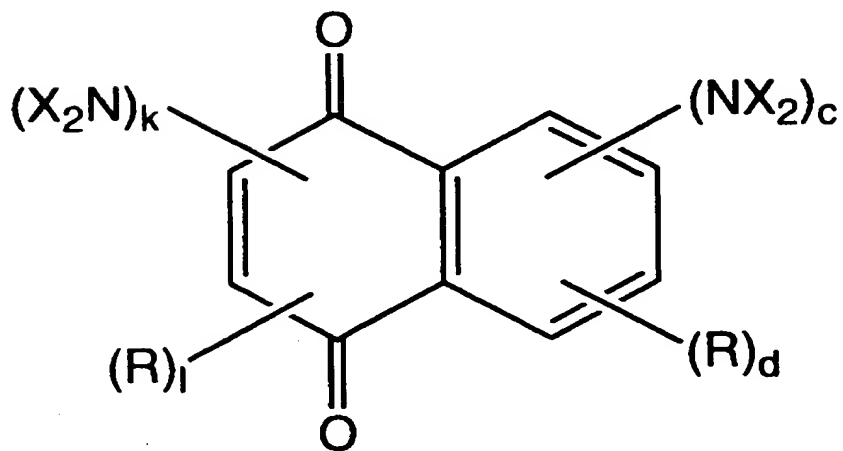
Arが一般式(93)または(94)で表される $Ar-O-X^1$ 及び/または $Ar-N(-X^2)-X^3$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(153)および(154)で表されるようなナフトキノ誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(155)で表される5,8-ジヒドロキシー-1,4-ナフトキノまたは下記式(156)で表される2-アミノナフトキノおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0032】

【化 153】



【化 154】

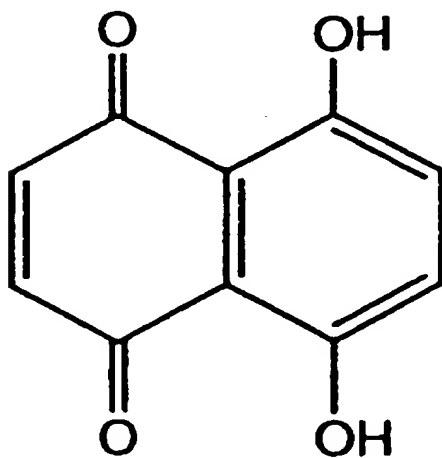


式(153)～(154)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミ

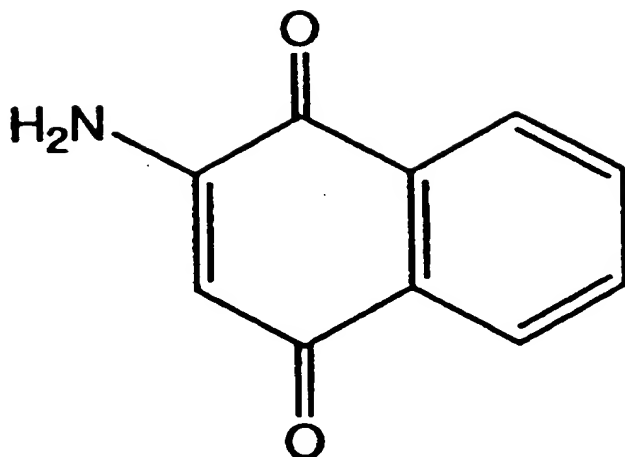
ノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq k + c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0033】

【化155】



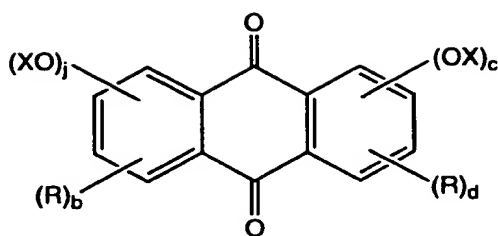
【化 156】



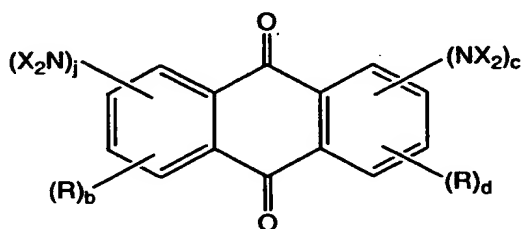
Ar が一般式 (95) で表される  $Ar-O-X^1$  及び/または  $Ar-N(-X^2)-X^3$  の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (157) および (158) で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式 (159) で表されるキナリザリン、下記式 (160) で表されるアリザリン、下記式 (161) で表されるキニザリン、下記式 (162) で表されるアントラルフィン、下記式 (163) で表されるエモジン、下記式 (164) で表される 1,4-ジアミノアントラキノン、下記式 (165) で表される 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式 (166) で表されるアシッドブルー 25 およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは 1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0034】

【化 157】



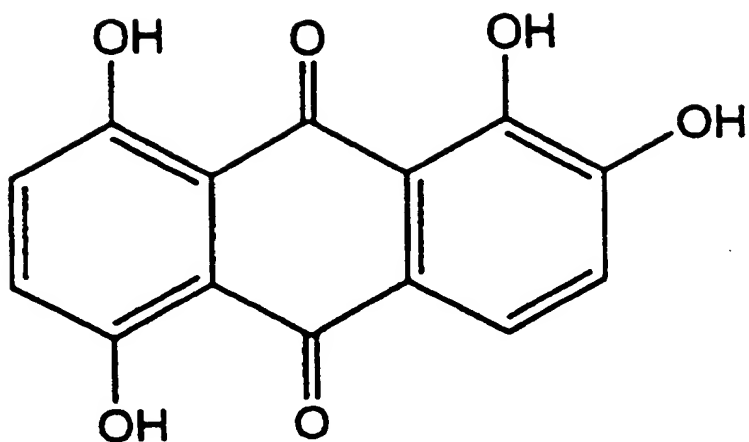
【化 158】



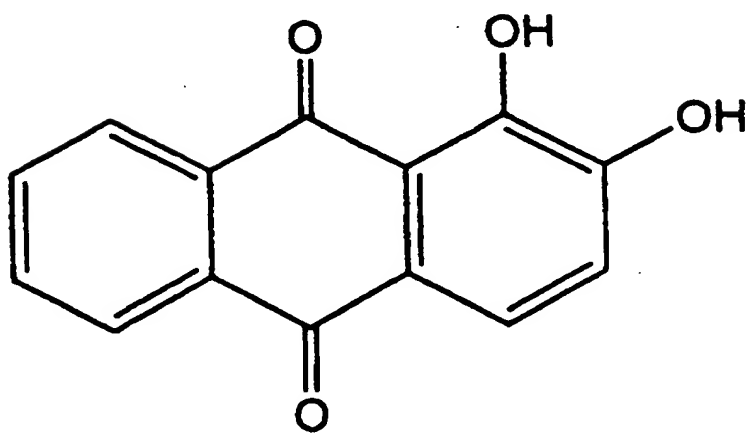
式(157)、(158)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、水ルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

【0035】

【化 159】

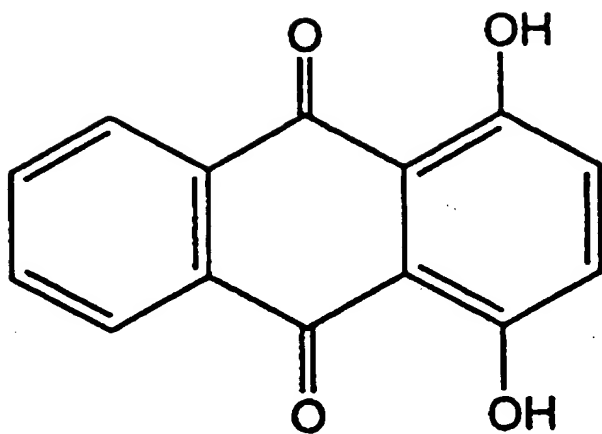


【化 160】

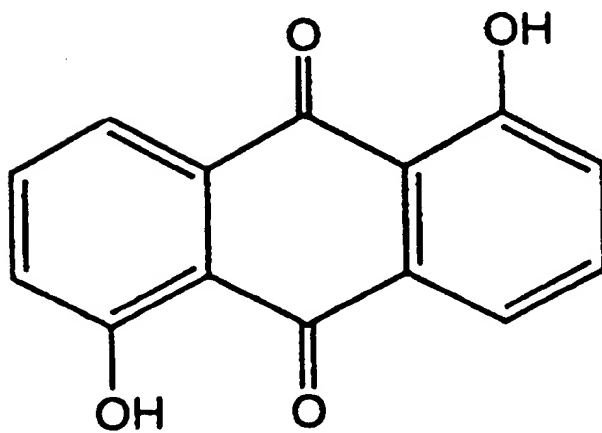




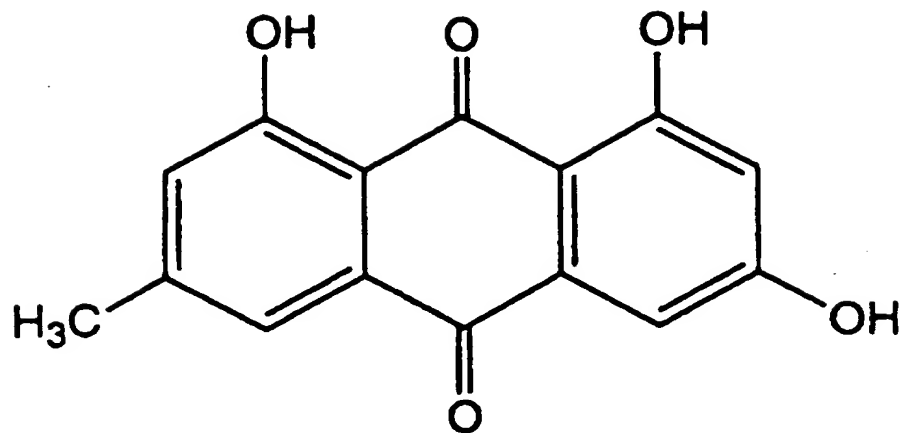
【化 161】



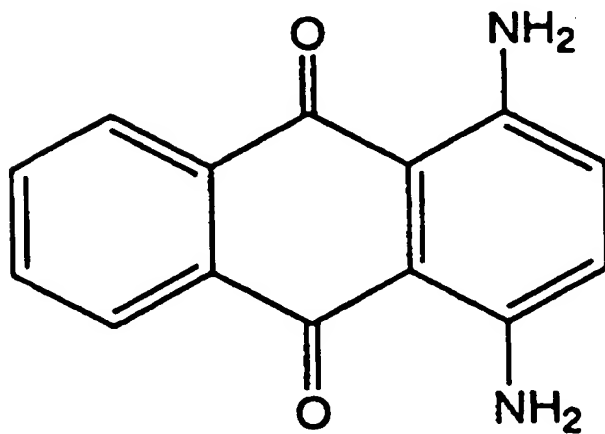
【化 162】



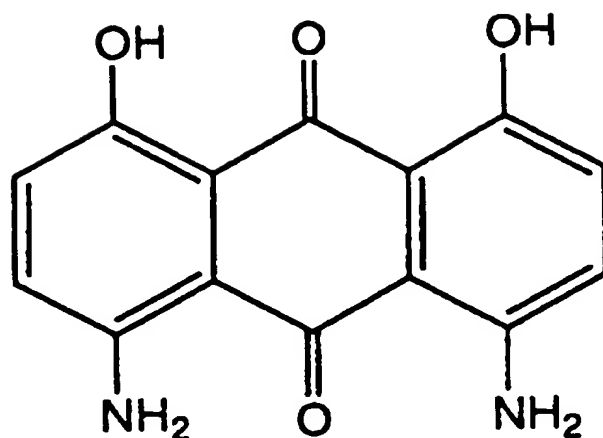
【化 163】



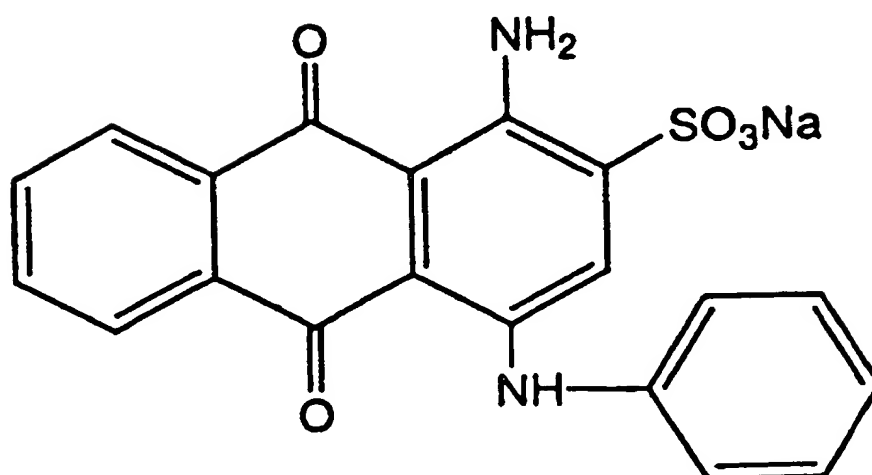
【化 164】



【化 165】



【化 166】



このような添加剤の使用量としては、共存する亜鉛、マンガン、もしくはコバルトまたはその化合物のモル数に対して 0.01～100モルが好ましく、更に好ましくは 0.05～50モルである。

【0036】

本発明によるポリエステル製造は、従来公知の方法で行うことができる。例

えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

## 【0037】

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常マンガン化合物もしくは亜鉛化合物などの従来のエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

## 【0038】

本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

## 【0039】

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、亜鉛、マンガン、コバルトから選択される一種以上の金属またはその化合物と添加剤とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

## 【0040】

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などの他の重縮合触媒を共存させて用いてもよい。

## 【0041】

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から適ばれる一種または二種以上とグリコールを合

む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

## 【0042】

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

## 【0043】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

## 【0044】

グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1

、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0045】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0046】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0047】

環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メ

チル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

## 【0048】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

## 【0049】

本発明のポリエステルは、主たる繰り返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰り返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなるものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

## 【0050】

酸成分として蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸

またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシエタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボ

ン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むこともできる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

## 【0051】

主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール、などに例示される芳香族グリコ



ール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0052】

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。

【0053】

本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0054】

亜鉛、マンガン、もしくはコバルトの金属またはその化合物はもともとポリエステル重縮合触媒としての活性は十分ではないが、本発明の添加剤を共存させることによって触媒活性がより高められ、重縮合触媒として十分実用的な活性を持つようになり、既存のアンチモン化合物などの触媒とは異なった亜鉛、マンガン、もしくはコバルトから選択される1種以上を含む化合物触媒により製造されたポリエステルを得ることができる。

【0055】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの6/4混合溶媒(重量比)を用いて得られたポリエステルの溶解し、温度30℃で測定した。

【0056】

(実施例1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対して濃度が 5 g/L の酢酸亜鉛 (II) 2 水和物のエチレングリコール溶液を 0.15 容量部添加し、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 モル% 加え、常圧下に 245℃ にて 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して 0.1 torr (mmHg) とし、275℃、0.1 torr にて 180 分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

【0057】

(実施例 2)

キナリザリンに代えてアリザリン (B) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0058】

(実施例 3)

キナリザリンに代えて 1,4-ジアミノアントラキノン (C) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0059】

(実施例 4)

キナリザリンに代えて 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン (D) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0060】

(実施例 5)

キナリザリンに代えてアシッドブルー 25 (E) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0061】

(実施例 6)

キナリザリンに代えて 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (F) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0062】

(実施例 7)

キナリザリンに代えてアンスラロビン (G) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0063】

(実施例 8)

キナリザリンに代えて 4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (H) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0064】

(実施例 9)

キナリザリンに代えて 1, 8-ジアミノナフタレン (I) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0065】

(実施例 10)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビ-2-ナフトール (J) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0066】

(実施例 11)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (K) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0067】

(実施例 12)

キナリザリンに代えてエピガロカテキンガレート (L) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0068】

(実施例 13)

キナリザリンに代えてモリン (M) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0069】

(実施例 14)

キナリザリンに代えて2-アミノクロモン (N) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0070】

(実施例 15)

キナリザリンに代えてエスクレチン (O) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0071】

(実施例 16)

キナリザリンに代えて7-アミノ-4-メチルクマリン (P) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0072】

(実施例 17)

キナリザリンに代えてp-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (Q) を使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0073】

(実施例 18)

キナリザリンに代えてカリックス [8] アレーン (R) を使用した点以外実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0074】

(比較例 1)

キナリザリン (A) を添加しなかったこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0075】

(比較例 2)

酢酸亜鉛 (II) 2 水和物のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0076】

実施例 1 ～ 18 並びに比較例 1、2 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0077】

【表1】

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 1	酢酸亜鉛	A	0.59
実施例 2		B	0.62
実施例 3		C	0.59
実施例 4		D	0.63
実施例 5		E	0.57
実施例 6		F	0.61
実施例 7		G	0.57
実施例 8		H	0.55
実施例 9		I	0.58
実施例 10		J	0.57
実施例 11		K	0.56
実施例 12		L	0.58
実施例 13		M	0.62
実施例 14		N	0.62
実施例 15		O	0.60
実施例 16		P	0.63
実施例 17		Q	0.68
実施例 18		R	0.67
比較例 1		—	0.45
比較例 2	—	A	0.25

(実施例 19)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対して濃度が  
10g/Lの酢酸マンガン(II)4水和物のエチレングリコール溶液を0.1

8容量部添加し、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1モル%加え、常圧下に245℃にて10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して0.1 torr (mmHg)とし、275℃、0.1 torrにて180分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

## 【0078】

## (実施例20)

キナリザリンに代えてアリザリン(B)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

## 【0079】

## (実施例21)

キナリザリンに代えて1,4-ジアミノアントラキノン(C)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

## 【0080】

## (実施例22)

キナリザリンに代えて1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン(D)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

## 【0081】

## (実施例23)

キナリザリンに代えてアシッドブルー25(E)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

## 【0082】

## (実施例24)

キナリザリンに代えて5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(F)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

## 【0083】

## (実施例25)

キナリザリンに代えてアンスラロピン(G)を使用した以外は実施例19と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0084】

(実施例 26)

キナリザリンに代えて 4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (H) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0085】

(実施例 27)

キナリザリンに代えて 1, 8-ジアミノナフタレン (I) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0086】

(実施例 28)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビ-2-ナフトール (J) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0087】

(実施例 29)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (K) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0088】

(実施例 30)

キナリザリンに代えてエピガロカテキンガレート (L) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0089】

(実施例 31)

キナリザリンに代えてモリン (M) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0090】

(実施例 32)

キナリザリンに代えて 2-アミノクロモン (N) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0091】

(実施例 33)

キナリザリンに代えてエスクレチン (O) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0092】

(実施例 34)

キナリザリンに代えて 7-アミノ-4-メチルクマリン (P) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0093】

(実施例 35)

キナリザリンに代えて p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (Q) を使用した以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0094】

(実施例 36)

キナリザリンに代えてカリックス [8] アレーン (R) を使用した点以外実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0095】

(比較例 3)

キナリザリン (A) を添加しなかったこと以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0096】

(比較例 4)

酢酸マンガン (II) 4 水和物のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 19 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0097】

実施例 19 ~ 36 並びに比較例 3、4 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 2 にまとめて示した。

【0098】



【表 2】

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 19	酢酸マンガン	A	0.59
実施例 20		B	0.54
実施例 21		C	0.56
実施例 22		D	0.55
実施例 23		E	0.60
実施例 24		F	0.55
実施例 25		G	0.51
実施例 26		H	0.58
実施例 27		I	0.58
実施例 28		J	0.55
実施例 29		K	0.53
実施例 30		L	0.56
実施例 31		M	0.54
実施例 32		N	0.56
実施例 33		O	0.55
実施例 34		P	0.57
実施例 35		Q	0.65
実施例 36		R	0.64
比較例 3		—	0.42
比較例 4	—	A	0.25

(実施例 37)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対して濃度が 20 g/L の酢酸コバルト (II) 4 水和物のエチレングリコール溶液を 0.08 容量部添加し、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して

0.1モル%加え、常圧下に245℃にて10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して0.1 torr (mmHg)とし、275℃、0.1 torrにて180分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

【0099】

(実施例38)

キナリザリンに代えてアリザリン(B)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0100】

(実施例39)

キナリザリンに代えて1,4-ジアミノアントラキノン(C)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0101】

(実施例40)

キナリザリンに代えて1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン(D)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0102】

(実施例41)

キナリザリンに代えてアシッドブルー25(E)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0103】

(実施例42)

キナリザリンに代えて5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(F)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0104】

(実施例43)

キナリザリンに代えてアンスラロビン(G)を使用した以外は実施例37と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0105】

(実施例 44)

キナリザリンに代えて 4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (H) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0106】

(実施例 45)

キナリザリンに代えて 1, 8-ジアミノナフタレン (I) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0107】

(実施例 46)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビ-2-ナフトール (J) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0108】

(実施例 47)

キナリザリンに代えて 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (K) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0109】

(実施例 48)

キナリザリンに代えてエピガロカテキンガレート (L) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0110】

(実施例 49)

キナリザリンに代えてモリン (M) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0111】

(実施例 50)

キナリザリンに代えて 2-アミノクロモン (N) を使用した以外は実施例 37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0112】

(実施例 5 1)

キナリザリンに代えてエスクレチン (O) を使用した以外は実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 3】

(実施例 5 2)

キナリザリンに代えて 7-アミノ-4-メチルクマリン (P) を使用した以外は実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 4】

(実施例 5 3)

キナリザリンに代えて p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (Q) を使用した以外は実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 5】

(実施例 5 4)

キナリザリンに代えてカリックス [8] アレーン (R) を使用した点以外実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 6】

(比較例 5)

キナリザリン (A) を添加しなかったこと以外は実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 7】

(比較例 6)

酢酸コバルト (I I) 4 水和物のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 3 7 と全く同様にしてポリエステルを得た。

【0 1 1 8】

実施例 3 7 ~ 5 4 並びに比較例 5、6 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0 1 1 9】

【表 3】

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 37	酢酸コバルト	A	0.60
実施例 38		B	0.57
実施例 39		C	0.52
実施例 40		D	0.50
実施例 41		E	0.51
実施例 42		F	0.55
実施例 43		G	0.50
実施例 44		H	0.55
実施例 45		I	0.56
実施例 46		J	0.57
実施例 47		K	0.61
実施例 48		L	0.61
実施例 49		M	0.58
実施例 50		N	0.57
実施例 51		O	0.55
実施例 52		P	0.53
実施例 53		Q	0.68
実施例 54		R	0.66
比較例 5		—	0.44
比較例 6	—	A	0.25

## 【発明の効果】

本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルが提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物及びテトラアルコキシタネート以外の新規なポリエステル重合触媒、及び該ポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 亜鉛、マンガン、コバルトから選択される１種以上の金属またはその化合物と下記一般式（１）及び／または（２）の構造を含む化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物より構成される触媒とする。

（１）  $Ar-O-$

（２）  $Ar-N<$

（式（１）、（２）中、 $Ar$ はアリール基を表す。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第135258号
受付番号	59900459652
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 5月19日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003160
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
【氏名又は名称】	東洋紡績株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100092266
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル 鈴木合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 崇生

【選任した代理人】

【識別番号】	100097386
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル 鈴木合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	室之園 和人

【選任した代理人】

【識別番号】	100104422
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル 鈴木合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	梶崎 弘一

【選任した代理人】

【識別番号】	100105717
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル 鈴木合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	尾崎 雄三

【選任した代理人】

【識別番号】	100104101
【住所又は居所】	大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル 鈴木合同国際特許事務所

次頁有

特平 11-135258

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**